



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA – UFPB
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CENTRO DE TECNOLOGIA

NELSON DE ASSIS MEDEIROS JUNIOR

**DESENVOLVIMENTO DE MASSA DE REVESTIMENTO CERÂMICO,
RELACIONANDO O DESEMPENHO DO CAULIM E ARGILA MATARACA.**

JOÃO PESSOA – PB

2018

NELSON DE ASSIS MEDEIROS JUNIOR

**DESENVOLVIMENTO DE MASSA DE REVESTIMENTO CERÂMICO,
RELACIONANDO O DESEMPENHO DO CAULIM E ARGILA MATARACA.**

Trabalho Final de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal da Paraíba, período 2017.2, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Genaro Zenaide Clericuzi

JOÃO PESSOA – PB

2018

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

M488d Medeiros Junior, Nelson de Assis.

Desenvolvimento de massa de revestimento cerâmico,
relacionando o desempenho do Caulim e Argila Mataraca.
/ Nelson de Assis Medeiros Junior. - João Pessoa, 2018.
58 f. : il.

Orientação: Genaro Clericuzi.
Monografia (Graduação) - UFPB/CT.

1. Cerâmica. 2. Argila. 3. Caulim. 4. Análise química.
I. Clericuzi, Genaro. II. Título.

UFPB/BC

NELSON DE ASSIS MEDEIROS JUNIOR

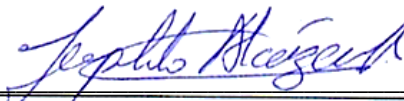
Trabalho de Conclusão de Curso (TFC) submetido à Coordenação Curso de Engenharia Química da Universidade Federal da Paraíba, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovado em _19_ de Junho de _2018_.



Prof. Dr. Genaro Zenaide Clericuzi (Orientador)

Universidade Federal da Paraíba (UFPB)



Prof.^a Dr. Leopoldo Oswaldo Alcazar Rojas (Examinador)

Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

Prof. Me. Rafael Farias de Oliveira (Examinador)

Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

Se alguém precisa de ajuda e você pode ajudar,

Então, você tem a obrigação de fazer isso.

Stan Lee.

AGRADECIMENTOS

A Deus, grande engenheiro do universo, pelo o dom da vida e seus planos.

Aos meus pais, Nelson & Corrinha, pela educação e os meus valores.

Ao professor Genaro pela orientação, paciência e ensinamentos.

Aos meus avós falecidos, aos quais dedico este trabalho, “Vô Nazeu” e “Vó Nezinha”.

Aos colegas que me acompanharam durante essa trajetória acadêmica, Jerlan (Troll), César, Marcelo, Eduardo Diniz e Scher.

Aos amigos que tiveram comigo, Sizinandes, Breno, Salvino, Hilton Filho e Diego.

Em especial, Larissa, por todo amor, apoio e companheirismo.

A empresa Elizabeth, pela a oportunidade que promoveu a realização deste trabalho.

A todos os funcionários da Elizabeth, alguns essenciais para a conclusão deste trabalho, Rodrigo Linhares, Édson, Marina, Ronildo, Maciel e Fábio.

Aos técnicos e acadêmicos da UFPB, André e Suelem, pela ajuda na realização dos ensaios laboratoriais.

Ao círculo Vermelhorar do EJC, fundamental em diversos momentos da minha vida.

RESUMO

A produção de cerâmica é uma das atividades mais antigas desenvolvida pelo homem, contudo, até hoje passa por um processo de inovação e desenvolvimento, um ponto crucial para esse fato, é a seleção de matérias-primas que favoreçam o valor tecnológico do produto acabado. Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a substituição do caulim por dosagem da argila Matarca, a partir de uma composição de massa cerâmica padrão (STD). Para isso, as matérias-primas foram caracterizadas antes da queima por análise química (FRX), mineralógica (DRX), e granulométrica, e após queima, por perda ao fogo (PF), retração linear (RL) e absorção de água (AA). A metodologia foi baseada pelo o modelo empírico de uma indústria cerâmica, os corpos-de-prova foram compactados por prensagem uniaxial (20 bar), e na sequência secos em estufa a 100 °C por 24 horas, em seguida sinterizados a 1200 °C, em um ciclo de queima de 30 minutos. Foram preparadas quatro novas formulações, MASSA A, MASSA B, MASSA C e MASSA D, que foram avaliadas a partir de ensaios físico-mecânicos: perda ao fogo (PF), retração linear (RL), absorção de água (AA), carga de ruptura (CR), módulo de resistência a flexão (MRF) e dilatação térmica linear (DTL). O ensaio STD (AA = 6,3 %, CR= 16,5 N e MRF = 530 Mpa), teve classificação de qualidade abaixo das demais formulações, contudo a MASSA D (AA = 3,85 %, CR= 24,3 N e MRF = 700,70 Mpa), que compreende a substituição total do caulim pela a argila na composição cerâmica, foi quem apresentou melhores resultados. A partir da análise geral dos valores obtidos a partir da utilização da argila Mataraca nas formulações estudadas, pode-se afirmar que é uma matéria-prima de grande potencial para a indústria de pisos de revestimento cerâmico, por alcançar produtos compatíveis com os valores mínimos exigidos pela NBR 13818 (1997), que define os métodos de análises e os padrões de qualidade, além de ser economicamente viável para utilização no processo industrial, representando uma economia de 8,5 % na produção de massas cerâmicas.

Palavras-chave: Cerâmica, Argila, Caulim, Análise química, Caracterização dos Materiais.

ABSTRACT

The production of ceramics is one of the oldest activities developed by man, however, until today it goes through a process of innovation and development, a crucial point for this fact is the selection of raw materials that favor the technological value of the finished product. In this context, the present work aims to evaluate the substitution of kaolin by the determination of Mataraca clay from a standard ceramic composition (STD). For this, the raw materials were characterized before chemical (FRX), mineralogical (XRD), and grain size analysis, and after burning, by fire loss (PF), linear retraction (RL) and water absorption (AA). The methodology was based on the empirical model of a ceramic industry, the specimens were compacted by uniaxial pressing (20 bar), and dried in an oven at 100 °C for 24 hours, then sintered at 1200 °C in a 30 min firing cycle. Four new formulations were prepared: MASSA B, MASSA C and MASSA D, which were evaluated from physical-mechanical tests: fire loss (PF), linear retraction (RL), water absorption (AA), rupture (CR), flexural strength modulus (MRF) and linear thermal expansion (DTL). The STD test (AA = 6.3%, CR = 16.5 N and MRF = 530Mpa) had a quality score below the other formulations, however the MASSA D (AA = 3.85%, CR = 24.3 N and MRF = 700.70Mpa), which comprises the total substitution of kaolin for the clay in the ceramic composition, was the one that presented the best results. From the general analysis of the values obtained from the use of the Mataraca clay in the formulations studied, it can be affirmed that it is a raw material of great potential for the ceramic tile flooring industry, for achieving products compatible with the minimum values required by NBR 13818 (1997), which defines methods of analysis and quality standards, and is economically viable for use in the industrial process, representing an economy of 85.4% in the production of ceramic masses.

Keywords: Ceramics, Clay, Kaolin, Chemical analysis, Characterization of materials.

FIGURAS

FIGURA 1- MAPA FLUXOGRAMA DO PROCESSO CERÂMICO POR VIA ÚMIDA ...	17
FIGURA 2 - BALANÇA DE MATÉRIAS-PRIMAS	18
FIGURA 3 - VISTA LATERAL DO MOINHOS DE BOLAS	19
FIGURA 4 - ATOMIZADOR DO TIPO SPRAY DRYING	20
FIGURA 5 - ESQUEMA DE ATOMIZAÇÃO E UM GRÃO CERÂMICO	21
FIGURA 6: PRENSA HIDRAULICA PARA CONFORMAÇÃO CERÂMICA	22
FIGURA 7 - SECADOR HORIZONTAL DE ROLOS	22
FIGURA 8 - TIPOS DE APLICAÇÃO DE ESMALTES CERÂMICO	23
FIGURA 9 - FORNO HORIZONTAL CONTÍNUO.....	25
FIGURA 10 - REPRESENTAÇÃO DA DISPOSIÇÃO DOS GRÃOS NO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO	25
FIGURA 11 - ESTRUTURA DE ALGUNS DOS PRINCIPAIS ARGILOMINERAIS	29
FIGURA 12: ROCHAS DE CAULIM	31
FIGURA 13 - ESQUEMA FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE DESENVOLVIMENTO CERÂMICO	33
FIGURA 14 - ARMAZENAMENTOS DAS MATÉRIAS PRIMAS	34
FIGURA 15 - TESTES DO CAULIM E DA ARGILA MATARACA E.....	35
FIGURA 16: CORPOS DE PROVAS DAS FORMULAÇÕES	36
FIGURA 17 - DIFRATOGRAMA DO CAULIM	43
FIGURA 18 - DIFRATOGRAMA DO ARGILA MATARACA “E’	44
FIGURA 19 - HISTOGRAMA DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICAS DO CAULIM E USINA MATARACA	45
FIGURA 20 - TESTES FÍSICOS DAS MATÉRIAS-PRIMAS, CAULIM E MATARACA.	46
FIGURA 21: ANÁLISE GRÁFICA DE PERDA AO FOGO (PF) DAS FORMULAÇÕES.	48
FIGURA 22: ANÁLISE GRÁFICA DA RETRAÇÃO LINEAR DAS FORMULAÇÕES...	49
FIGURA 23: ANÁLISE GRÁFICA DA ABSORÇÃO DE ÁGUA DAS FORMULAÇÕES.	50
FIGURA 24: ANÁLISE GRÁFICA DA CARGA DE RUPTURA (CR) E MÓDULO DE RESISTÊNCIA A FLEXÃO (RMF). DAS FORMULAÇÕES.....	51
FIGURA 25: ANÁLISE GRÁFICA DA DILAÇÃO TÉRMICA DAS FORMULAÇÕES...	52
FIGURA 26: ANÁLISE DOS CUSTOS DE PREPARO DAS FORMULAÇÕES	53

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1- TIPOLOGIA DE PLACAS CERÂMICAS QUANTO AS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS	16
QUADRO 2 – TRANSFORMAÇÕES QUE OCORREM NA QUEIMA	26
QUADRO 3 – PROSPECÇÃO DE FORMULAÇÃO DE MASSA CERÂMICA	27

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: COMPOSIÇÃO DAS FORMULAÇÕES	31
TABELA 2: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS MATÉRIAS-PRIMAS EM ANÁLISE	41
TABELA 3: DADOS DA ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DAS MP'S.....	45
TABELA 4 - DADOS DAS ANÁLISES FÍSICAS DAS MP's	46
TABELA 5 - DADOS SOBRE A PERDA AO FOGO DAS FORMULAÇÕES.....	47
TABELA 6 - DADOS SOBRE DA RETRAÇÃO LINEAR DAS FORMULAÇÕES	48
TABELA 7 -DADOS SOBRE A PERDA ABSORÇÃO DE ÁGUA DAS FORMULAÇÕES	49
TABELA 8: DADOS DA CR E MRF DAS FORMULAÇÕES	51
TABELA 9: VALORES DO COEFICIENTE DE DILAÇÃO TÉRMICA LINEAR (DTL)	52

SIGLAS

AA – Absorção de Água

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas.

ANFACER - Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos

C.R- Carga de Ruptura

DRX – Difração de Raios – X

DTL - Dilatação Térmica Linear

FRX – Fluorescência de Raios-X

M.R.F – Módulo de Resistência a Flexão

MP's – Matérias-Primas.

NBR – Norma Brasileira.

P.F- Perda ao Fogo

R.L – Retração Linear

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 PROCESSO PRODUTIVO CERÂMICO	16
3.2 PRODUÇÃO POR VIA ÚMIDA	16
3.2.1 Pesagem e Moagem	17
3.2.2 Atomização (Spray drying)	19
3.2.3 Prensagem (Conformação)	21
3.2.4 Secagem	22
3.2.5 Esmaltação	23
3.2.6 Monoqueima (Sinterização)	24
3.3 MATÉRIAS – PRIMAS	27
3.3.1 Argilas	28
3.3.2 Caulim	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1 DESENVOLVIMENTO DE MASSA CERÂMICA	32
4.1.1 Coleta	33
4.1.2 Preparo dos Corpos de Prova	34
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	36
4.2.1 FRX	36
4.2.2 DRX	37
4.2.3 Análise Granulométrica (AG)	37
4.3 ENSAIOS CERÂMICOS DOS CORPOS DE PROVAS	37
4.3.1 Perda ao Fogo	38
4.3.2 Retração Linear	38
4.3.3 Absorção de Água	39
4.3.4 Carga de Ruptura e Resistência a Flexão	39
4.3.5 Dilatação Térmica	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41

5.1 MATÉRIAS – PRIMAS	41
5.1.1 Análise Química – FRX	41
5.1.2 Análise Mineralógica – DRX	43
5.1.3 Granulometria	44
5.1.4 Perda ao Fogo, Retração Linear, Absorção de Água das MP's.....	46
5.2 FORMULAÇÕES CERÂMICAS	47
5.2.1 Perda ao Fogo.....	47
5.2.2 Retração Linear.....	48
5.2.3 Absorção de Água	49
5.2.4 Carga de Ruptura e Resistência a Flexão.....	50
5.2.5 Dilatação Térmica	51
5.2.6 Análise do Custo de Produção	53
6. CONCLUSÃO	54
REFERÊNCIAS	55

1. INTRODUÇÃO

Estima-se que a cerâmica é o material não natural mais antigo produzido pelo homem. Do grego "*keramikos*" ("argila queimada" ou "matéria-prima queimada"), são extremamente resistentes à acúmulo de umidade e quimicamente estáveis e inertes. Sendo um composto formado por elementos metálicos e não metálicos, com ligações interatômica predominantemente iônica, com estrutura cristalina ou amorfa, que tem fim de utilidade para construção civil, artes e em tecnologias. (CALLISTER, 2002).

O segmento de revestimentos cerâmicos integra a gama de produtos de minerais não-metálicos da indústria de transformação, atuando juntamente com outras indústrias, como as de cerâmica vermelha, sanitários, cimento e vidreira, do conjunto de cadeias produtivas que compõem o complexo da construção civil. Engloba a produção de materiais no formato de placas de revestimento de paredes, pisos e bancadas, seja em ambientes internos ou externos. Recebendo designações comerciais como pastilha, porcelanato, grês ou porcelânicos. (COELHO, 2009).

Segundo a Sociedade América de Cerâmicas (2018), a cerâmica (ou material cerâmico) apesar de mais de 30.000 anos de descoberta pelo o homem até hoje é objeto de inovação. Por envolver diversos materiais de pureza duvidosa torna-se difícil defini-la sucintamente. Contudo, pode ser generalizada como material inorgânico, refratário e não metálico, classificada em tradicional (argilas, vidros silicatos e cimentos) ou avançada (a carbonetos (SiC), óxidos puros (Al_2O_3), nitridos (Si_3N_4), e vidros não silicatos). Os materiais cerâmicos exibem uma ampla gama de propriedades, são a base de matérias-primas baratas e amplamente utilizados em diversas áreas do conhecimento.

Em termos de economia e produção de revestimento cerâmico, o Brasil é composto por 93 indústrias e distribuído em 18 estados. Com concentrações produtivas na região sul, sudeste e nordeste. No cenário mundial, está situado depois da líder China na segunda colocação de maior consumidor e produtor de revestimento cerâmico, e sétimo maior exportador. Apesar do avanço significativo na demanda de produção nos últimos anos, em 2016 a indústria cerâmica brasileira atingiu sua segunda pior marca de produção da década até então, com 792 milhões de metros quadrados produzidos para uma capacidade instalada de 1.048 milhões de metros quadrados. (ANFACER, 2015).

É afirmativo que a história da cerâmica está ligada à persistência dos ceramistas na busca permanente de novas técnicas de conformação, de matérias-primas cada vez mais selecionadas e de novas fontes energéticas eficazes, capazes de produzir com qualidade materiais cerâmicos como o grés e o porcelanato. (COSTA, 2000).

Para SOUSA (1989), designa o ramo que envolve a pesquisa dos materiais, desenvolvimento de melhorias de produto, ensaios e produção de cerâmica. Como Engenharia cerâmica., tratando especificamente da natureza e comportamento das matérias-primas cerâmicas; estrutura, composição, natureza e comportamento dos materiais cerâmicos e utilização prática dos materiais cerâmicos processados.

O processo cerâmico apresenta uma instabilidade reacional evidente, o que torna ainda mais importante o estudo de novas formulações a fundo. Brodstriet (1958), resume como uma Indústria em que minerais de composição inconstante e pureza duvidosas, são expostas a temperaturas mal definidas, durante períodos de tempos que fazem reações desconhecidas ocorrerem de forma incompleta, formando produtos heterogêneos e não-estequiométricos, conhecidos como materiais cerâmico.

Contudo, nesse trabalho foi analisado o desenvolvimento de massa utilizada para o revestimento cerâmico, algo muito importante nesse quesito é obter produtos com características técnicas dentro dos parâmetros da norma, NBR 13818/97 (Placas para Revestimento Cerâmico – especificações e métodos de ensaios) e que sejam economicamente viáveis, ou seja, que forneça indicadores de economia positivos no processo produtivo. Para esse fim, testou-se formulações realizando a substituição do caulim pela a argila Mataraca. Os copos de provas com melhores características de Perda ao Fogo, absorção de água, retração linear, carga de ruptura, módulo de resistência a flexão e dilatação térmica foram os que tiveram substituído parcialmente ou completamente o caulim pela nova argila.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- Verificar a influência do caulim e da argila Mataraca, na composição de massas cerâmicas, afim de se obter um arranjo de matérias-primas, que favoreçam as propriedades tecnológicas e produtivas do produto final.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar as caracterizações das matérias-primas em estudo, caulim e argila Mataraca, através dos ensaios de FRX (Fluorescência de Raios-X), DRX (Difração de Raios-x), análise granulométrica, e testes de perda ao fogo, retração linear e absorção de água.
- Desenvolver formulações, e avaliar o desempenho em testes de laboratórios segundo a NBR 13818 (Placas para Revestimento Cerâmico – especificações e métodos de ensaios), tais como, perda ao fogo, retração linear, absorção de água, dilatação térmica, carga de ruptura e módulo de resistência a flexão.
- Propor uma formulação cerâmica que agregue valor tecnológico ao produto acabado, e que seja economicamente viável, trazendo vantagens econômicas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PROCESSO PRODUTIVO CERÂMICO

O revestimento cerâmico, pode ser classificado quanto ao processo de obtenção da massa, que pode ser por via úmida ou via seca. Quanto ao tipo de conformação, podendo ser por prensa ou extrusão e quanto as características físicas do material, onde faz-se a relação entre a porosidade e resistência mecânica do mesmo, e compara os resultados com padrões pré-estabelecidos em norma. No quadro 1 é apresentada classificação segundo a norma das placas cerâmicas, onde a letra maiúscula (B), significa que o produto é prensado e os algarismos romanos (I, II e III) e as letras minúsculas (a,b) determina o grupo de absorção e resistência a quebra do material respectivamente.

QUADRO 1 - TIPOLOGIA DE PLACAS CERÂMICAS QUANTO AS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS

Tipologia Cerâmica	Absorção de Água (%)	Grupo ISO	Carga de Ruptura e < 7,5mm(N)	Módulo de Resistência a Flexão (N/mm²)
Grés Porcelanato	0,0 - 0,5	BIa	≥ 700	32
Grés	0,5 - 3,0	BIb	≥ 700	27
Semi-Grés	3,0 - 6,0	BIIa	≥ 600	20
Semi-Poroso	6,0 - 10	BIIb	≥ 500	16
Piso-Poroso	10 - 20	BIII	≥ 200	≥ 12

FONTE: Adpatado da ISO 13006/ NBR 13818 (1997).

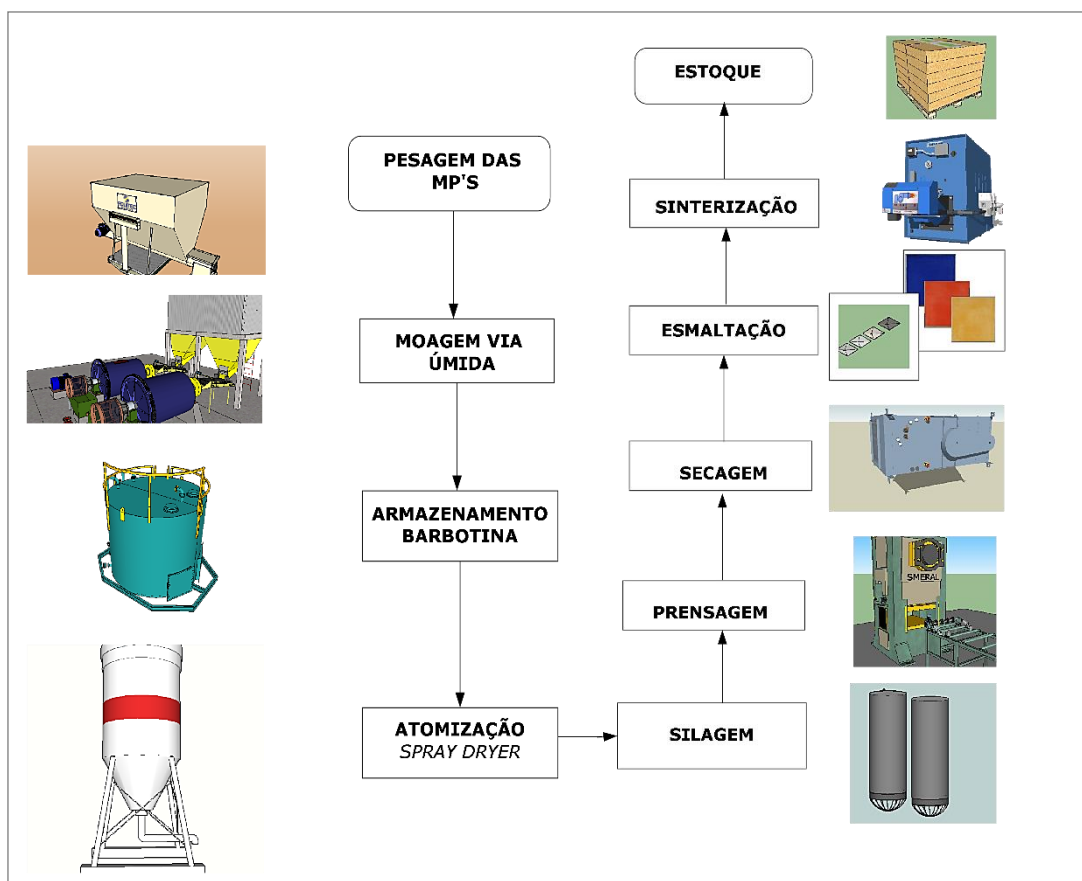
3.2 PRODUÇÃO POR VIA ÚMIDA

Os revestimentos cerâmicos obtidos por via úmida possuem sua base (biscoito ou suporte), preferencialmente de cor clara formulada da de misturas de matérias-primas minerais (argilas, caulim, filito, rochas feldspáticas, talco, carbonatos, quartzo, entre outras) que reúnem os materiais fundentes, inertes e formadores de vidro. (MOTTA, 2001).

Para Junior (2010, p.4), a massa cerâmica é moída e homogeneizada em moinhos de bola, em meio aquoso; seca e granulada em *spray dryer* (atomizadores), esses têm sua carga térmica alimentada por fornalhas a base de coque de petróleo ou gás natural; são conformadas por prensagem a seco, para seguir então para a decoração e queima. Esse método tem

vantagem por oferecer melhor fluidez da mistura e proporcionar um alcance de menor granulometria. Na FIGURA 1, resume o processo por via úmida.

FIGURA 1 - MAPA FLUXOGRAMA DO PROCESSO CERÂMICO POR VIA ÚMIDA



FONTE: O autor (2018).

3.2.1 Pesagem e Moagem

O desafio na produção começa na seleção das matérias-primas. É fundamental manter a homogeneidade do lote e atender às especificações da produção, a fim de evitar variações de tonalidade e variações na fundência da composição. (HECK, 1996).

A pesagem é realizada através de uma composição desenvolvida em laboratório, onde as porcentagens de matérias-primas somam cem por cento, e sua quantidade em massa equivale a capacidade de carregamento do moinho.

Para a pesagem das matérias-primas que estão sendo consumidas nos boxes a umidade é a principal variável que deve ser monitorada, assim é possível realizar o balanceamento de

massa e garantir que a quantidade de material seco adicionado no moinho seja constante, com o peso úmido ajustado para ser o peso real (material seco + umidade). (SILVA, 2001).

Abaixo na FIGURA 2 podemos observar um exemplo, de um modelo de balança de empregado, onde no display identifica o lote que foi retirado a matéria-prima e o seu peso.

FIGURA 2 - BALANÇA DE MATÉRIAS-PRIMAS



FONTE: O autor (2018).

Após pesadas as matérias-primas, são levadas por esteiras para serem carregadas nos moinhos juntamente com determinado volume de água ($\pm 35\%$) e silicato de sódio como defloculante, que irá agir quimicamente sobre as moléculas do material sólido aumentando a repulsão entre elas e mantendo a suspensão em meio aquoso.

O moinho de bolas, ou moinho Alsing, é o principal tipo de equipamento utilizado na indústria cerâmica. Nesse momento do processo, ocorre a diminuição das partículas sólidas e consequentemente o aumento da superfície específica, tornando mais reativas as reações químicas que irão ocorrer no processo de sinterização. (RIBEIRO, 2001). Segundo Fonseca¹ (1983 apud RIBEIRO, 2001) a quantidade de bolas necessária para uma moagem em condições ótimas é de 50-55% da capacidade líquida do moinho. No entanto essa ocupação de volume não é efetiva, dado os espaços vazios entre as bolas, pelo que o volume real ocupado é de, aproximadamente, 60% desse volume. E possuir um grau de moagem (β) entre 45-60°, onde a aceleração centrífuga gerada na rotação é aproximadamente 60% da aceleração da gravidade, promovendo um elevado grau de moagem.

¹ FONSECA, A. T. Moinho de bolas de marcha descontínua. **Revista da Sociedade Portuguesa de Cerâmica e Vidro**, v. 2, n. 1, p. 11-21, 1983.

Estes moinhos (FIGURA 3) são constituídos por um cilindro oco, de metal, com um eixo na posição horizontal sobre o qual é imprimido um movimento de rotação. No seu interior, forrado com um material duro ou com borracha, rolam os corpos moedores em conjunto com o material a serem moídos, já as bolas podem ser de sílex, porcelana, ferro e alumina com alta densidade. O material depois de moído e formado a solução aquosa, denominada de barbotina, é peneirado e armazenado em tanques, para e seguida ser atomizado e gerada a massa cerâmica.

FIGURA 3 - VISTA LATERAL DO MOINHO DE BOLAS



FONTE: O autor (2018).

3.2.2 Atomização (*Spray drying*)

Uma tradução sucinta de “*Spray drying*”, é “secagem por pulverização”, uma operação unitária de troca de calor que ocorre num equipamento denominado atomizador (FIGURA 4), composto basicamente por uma câmara em formato cilíndrica, onde em seu interior possui tubulações metálicas com bicos que pulverizam a barbotina. Essa entra em contato (contracorrente ou concorrente) com um fluxo de ar quente de aproximadamente 750°C, provindo de uma fornalha que utiliza como fonte energética o coque de petróleo ou gás natural. As partículas que forma os grãos mais pesados de massa cerâmica, são precipitadas e descarregadas pelo o atomizador, as de menores granulometria são descarregas por ciclones, e o ar com partículas residuais é lavado e depois descartado em forma de vapor, já atendendo as normas ambientais. Em uma unidade industrial cerâmica de grande porte, a capacidade de conversão de líquido em massa cerâmica, gira em torno de 13.000 Kg/h.

Na atomização ocorre a transformação da suspensão aquosa de partículas sólidas (denominada na cerâmica por “barbotina”) em partículas secas, a partir da pulverização da suspensão no interior de uma câmara aquecida (atomizador). O produto resultante pode ser constituído por pó, grânulos ou aglomerados de grânulos mais pequenos. A estrutura das partículas sólidas geradas está intimamente ligada, com as condições dos equipamentos, da operação e das características físico-químicas da barbotina. (RIBEIRO; VENTURA; LABRINCHA, 2001).

No processo de atomização, a barbotina é bombeada dos tanques e alimenta o atomizador, nisso ocorre a divisão da suspensão em pequenas gotas. Estas gotas de líquido com sólidos suspensos, são transformadas em grânulos, através da eliminação do excesso de água, mediante uma operação de secagem térmica, que decorre dentro da câmara de atomização. A adequação dos grânulos à conformação por prensagem isostática é feita através do controle de propriedades, como: humidade, distribuição granulométrica, densidade parente, fluidez (viscosidade e tixotropia). (ALMEIDA, 2009).

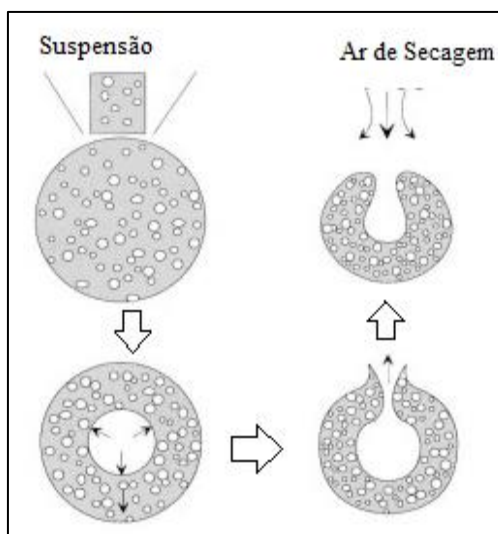
Embora o processo de atomização possua outras etapas e seja mais complexo, é possível resumi-lo quanto a formação do grão em quatro etapas, partindo da pulverização da barbotina até a formação do grão, demonstrado na FIGURA 5. Onde a suspensão é pulverizada formando a gota em suspensão, em seguida ocorre a evaporação do líquido e inchamento da gotícula, seguindo da explosão da gota e formação da partícula sólida.

FIGURA 4 - ATOMIZADOR DO TIPO *SPRAY DRYING*



FONTE: O autor (2018).

FIGURA 5 - ESQUEMA DE ATOMIZAÇÃO E UM GRÃO CERÂMICO



FONTE: Adaptado de X.Q. Cao et al. (2000).

3.2.3 Prensagem (Conformação)

O pó cerâmico granulado por atomização e homogeneizado pelo um período de 24 a 36 horas nos silos, é transportado em seu estado semi-seco (umidade de 6,8 a 7,2%), para serem moldados por prensagem, o processo é vantajoso por ser rápido e economicamente viável, sendo um dos sistemas mais baratos para produção de revestimento.

A prensagem é a operação de conformação baseada na compactação da massa cerâmica, contido no interior de uma matriz rígida ou de um molde flexível, através da aplicação de pressão. A operação compreende três etapas: (a) preenchimento da cavidade do molde, (2) compactação da massa e (3) extração da peça. A prensagem uniaxial é atualmente a técnica de conformação de peças mais empregada no processamento cerâmicos. (ALBERO,200).

A prensagem é um processo de conformação largamente utilizado para a fabricação de pavimentos e revestimentos cerâmicos, por possuir características como: alta resistência a flexão a cru; alta produtividade; facilidade de secagem; deformação mínima, compactação uniforme e com maior pressão específica, entre outras. Utiliza-se do processamento por punções isostáticas, que se ajusta ao carregamento do ciclo, onde a força da travessa é transmitida para o óleo no interior da punção, e a prensa distribui com a mesma intensidade em todos os pontos de compactação. (SILVA, 2001).

A FIGURA 6, apresenta um modelo de prensa hidráulica, de punção isostático e de movimento uniaxial utilizada em unidade industrial cerâmica.

FIGURA 6 - PRENSA HIDRAULICA PARA CONFORMAÇÃO CERÂMICA



FONTE: O autor (2018).

3.2.4 Secagem

A operação de secagem busca eliminar a umidade remanescente nos suportes, caso fique muito alta, pode ocasionar explosões ou trincas nas peças durante o processo de queima. A tolerância de umidade residual fica em torno de 1%, caso contrário também reduzir a resistência mecânica das peças. (SILVA, 2001). Na FIGURA 7, demonstra o modelo de secadores rápidos de rolos, desenvolvido pelos italianos no ano de 1987, que representou um marco no processo. A temperatura de secagem nos secadores varia no intervalo de 85 á 100°C.

FIGURA 7 - SECADOR HORIZONTAL DE ROLOS



FONTE: O autor (2018).

3.2.5 Esmaltação

A Esmaltação é a etapa do processo onde os suportes cerâmicos ou “biscoitos cerâmicos” são revestidos por coberturas viscosas, compostas de componentes vitrificantes (fritas cerâmicas), materiais fundentes e plásticos (feldspato, argilas, talco entre outros) e matérias duros e refratários (quartzo, caulim, alumina e etc.). Que promovem homogeneidade a superfície do suporte e na queima caracterizam o designer do revestimento cerâmico. Após a secagem, o suporte recebe uma camada de esmalte que lhe dará estabilidade e cor branca, denominada de engobe, em seguida uma outra aplicação, esta pode ser de esmalte acetinado ou brilhante, colorido por corantes ou decorados por máquinas de aplicação de jatos.

A maioria dos sistemas tradicionais de aplicação de esmaltes é por via úmida, havendo também a aplicação de granilhas como esmaltes base. Os dois princípios tradicionais de aplicação de suspensões são a pulverização e a cortina contínua. A primeira é aplicada em cabines de esmaltação (FIGURA 8A), essa classifica-se em aplicação por impulsão da suspensão pela força centrífuga (discos) e impulsão da suspensão através de uma boquilha (bicos). A segunda é a aplicação em campana (FIGURA 8B), onde forma-se uma cortina de esmalte que sobrepõe sobre as peças, umedecidas previamente. (BERTO, 2000).

FIGURA 8 - TIPOS DE APLICAÇÃO DE ESMALTES CERÂMICOS



FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: (A) Aplicação em cabine;

(B) Aplicação tipo campana.

Villa (2009), aponta diversas vantagens no uso de esmaltes para a produção de revestimento cerâmico esmaltado, podendo destacar:

- São impermeáveis à água e gases.
- Proporciona maior resistência mecânica ao suporte.
- Aumenta a dureza da peça.
- Eleva sua inércia química (índice de resistência a reações químicas).
- Permitir limpeza fácil.

Em relação às suas possibilidades estéticas:

- Permitem a sua coloração.
- Oferecem a possibilidade de trabalhar diferentes texturas.
- Aumentar o brilho da peça.

3.2.6 Monoqueima (Sinterização)

Sousa (1989), resume indiretamente a queima na indústria cerâmica, como “minerais de composição inconstante e pureza duvidosas, são expostas a temperaturas mal definidas, durante períodos de tempos que fazem reações desconhecidas ocorrerem de forma incompleta, formando produtos heterogêneos e não-estequiométricos, conhecidos como materiais cerâmicos”. Dando ênfase à inconstância das reações químicas, e a dificuldade de controlar o processo. O processo de queima ocorre após o material ser esmaltado e/ou decorado, o mesmo ultrapassa um forno horizontal de rolos (FIGURA 9). Os fornos são subdivididos em módulos de queimas, que são classificados em aquecimento, pré-queima, queima (onde ocorre a sinterização, que é a compactação das partículas) e resfriamento. Usam como fonte energética normalmente o gás natural, que pode ter seu uso distribuído para etapa de secagem.

A queima dos materiais cerâmicos é uma etapa do processo, onde se manifestam todas as operações realizadas durante a fabricação da cerâmica, nessa etapa ocorre a sinterização, onde na queima a temperaturas elevadas, o sistema de partículas individuais ou um corpo poroso sofrem modificações em algumas de suas propriedades no sentido de chegar num estado de máxima densificação possível, reduzindo consequentemente, a porosidade do material. Devido a densificação, o material sofre uma retração (que se pode chamar de retração de queima do material), influenciando na estabilidade dimensional e na resistência mecânica final do produto cerâmico, VAN VLACK (1973).

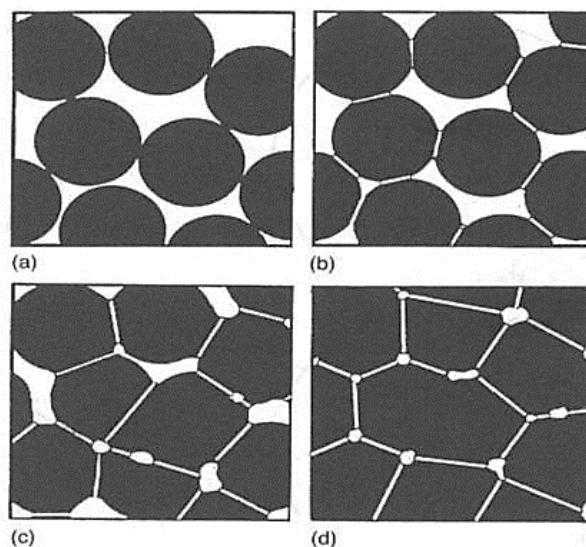
FIGURA 9 - FORNO HORIZONTAL CONTÍNUO



FONTE: O autor (2018).

Durante o tratamento de queima o suporte cerâmico apresenta uma contração em volume e redução dos espaços vazios entre as partículas, juntamente com o fortalecimento de sua resistência mecânica. Essas alterações ocorrem mediante a coalescência (união entre as parcelas) das partículas de pó para formar uma massa mais densa, em um processo conhecido por sinterização. CALLISTER (2002). O mecanismo da sinterização está ilustrado esquematicamente na FIGURA 10.

FIGURA 10 - REPRESENTAÇÃO DA DISPOSIÇÃO DOS GRÃOS NO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO.



FONTE: SOUZA (2011).

LEGENDA: (a) compacto a verde; (b) Formação da área de contato;
(c) aumento dos grãos; (d) Formação da porosidade fechada.

Durante a sinterização as partículas se unem evoluindo até um estado de maior compactação, o que reduz a porosidade. A força motriz é alcançada pela diminuição da energia livre superficial total, devido ao contato e crescimento entre os grãos. Estes resultados são obtidos durante a queima pela transferência de material entre as microestruturas. Os poros ao longo da queima tornam-se mais esféricos e menores, uma vez que ocorre a redução de porosidade. (VIERA, 2002).

Para Sanchez et al. (2001). Destaca que durante a sinterização, as matérias-primas que contêm minerais alcalinos (ilita, feldspato, etc.), principalmente os materiais fundentes, produzem grande quantidade de fase líquida, cuja viscosidade diminui com o aumento da temperatura, fazendo com que penetre nos poros existentes, que assim são eliminados progressivamente por forças de capilaridade. No QUADRO 3, resume as principais reações que ocorrem ao longo do tratamento térmico, Monoqueima, no processo produtivo cerâmico.

QUADRO 2 – TRANSFORMAÇÕES QUE OCORREM NA QUEIMA

TEMPERATURA	TRANSFORMAÇÃO
150°C	Eliminação de água livre
150 a 250 °C	Eliminação de água de ligação. Decomposição de alguns hidróxidos de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$)
350 a 650 °C	Eliminação da água de constituição
400 a 600 °C	Combustão das substâncias orgânicas
573 °C	Transformação do quartzo alfa para quartzo beta
700 a 800 °C	Início da fusão dos álcalis e óxidos de ferro.
800 a 900 °C	Decomposição dos carbonatos / Oxidação do carbono
1000 °C	Início da fusão da massa com CaO e FeO com formação de silicatos.
1060 a 1100 °C	Início da fusão dos feldspatos e formação de silicatos e aluminossilicatos.
1200 °C	Segue formação do vidro com redução de tamanho e porosidade.

FONTE: SILVA (2001).

3.3 MATÉRIAS – PRIMAS

Os revestimentos processados por via úmida são de base preferencialmente clara, formulados com massa composta ou artificial, a expressão “cerâmica clara” se deve ao fato da necessidade no passado em obter produtos brancos e isentos de manchas, esses diferenciam-se entre si através de fatores como a temperatura de sinterização, composição da massa e quantidade de água absorvida pelo o produto. A massa do tipo composta, é distribuída aproximadamente entre 40-50% de argilas fundentes; 15-20% de argilas plásticas e caulim; 20-25% de outros minerais e rochas fundentes (filito, feldspato, talco carbonatos etc.); e até 5% de quartzo. (MOTA et al., 2001). No QUADRO 4, é possível observar as principais matérias-primas e óxidos presentes nas formulações de massa de revestimento grês e porcelanato, além das tendências do uso de cada um.

QUADRO 3– PROSPECÇÃO DE FORMULAÇÃO DE MASSA CERÂMICA

MATÉRIAS - PRIMAS	FORMULAÇÃO (%)	TENDÊNCIA	ÓXIDOS	(%)	TENDÊNCIA
Argilas plásticas	20-35	↑	SiO ₂	73,5	↑
Caulim	5-10	↓	Al ₂ O ₃	18,7	↓
Feldspato	25-40	↑	Fe ₂ O ₃	0,5	↑
Areia feldspática	10-20	↑	CaO	0,3	↔
Areia quartzosa	5-10	↔	MgO	0,2	↓
			K ₂ O	2,1	↑
Talco, dolomito	0-3	↓	Na ₂ O	4,3	↑

FONTE: Adaptado de MOTTA (2001)

As cerâmicas tradicionais são produzidas através de três componentes fundamentais, argila, sílica e feldspato. A argila consiste essencialmente em alumino-silicatos hidratados (Al₂O₃·SiO₂·H₂O) com pequenas quantidades de outros óxidos, tais como TiO₂, Fe₂O₃, CaO, Na₂O e K₂O onde fornece as propriedades plásticas (capacidade de modelagem do material) e constitui o principal componente da massa. A sílica (SiO₂) tem um elevado ponto de fusão e é o componente refratário (resistente a altas temperaturas antes de fundir) das cerâmicas tradicionais. O feldspato de potássio, um alumino-silicato de potássio (K₂O·Al₂O₃·6 SiO₂), que

têm um ponto de fusão baixo e dá origem, quando a mistura cerâmica é sinterizada, a um vidro que liga entre si os componentes refratários. (SMITH, 1998).

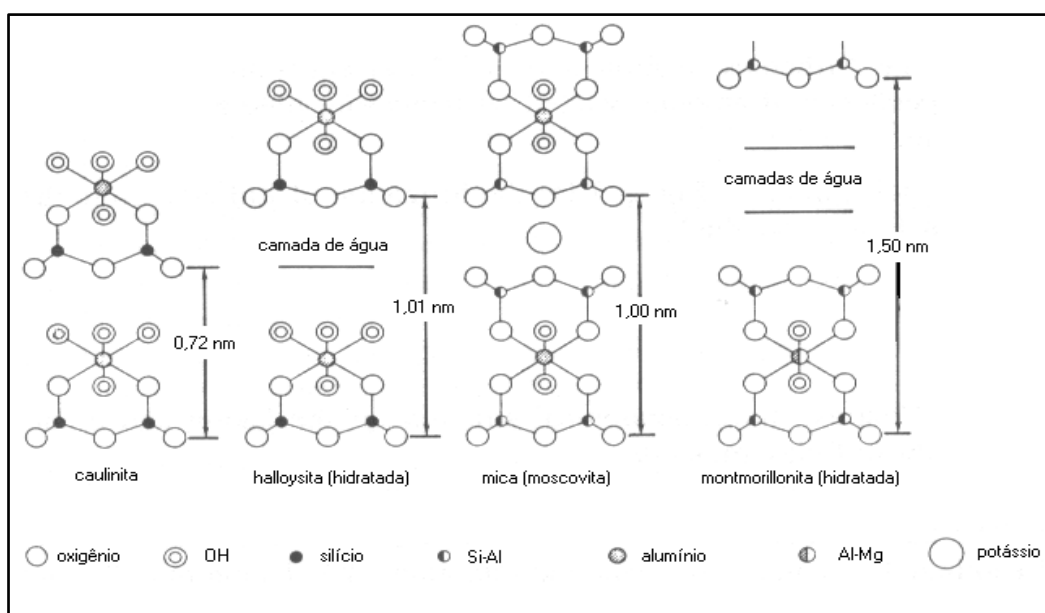
Matérias-primas como areias feldspáticas, feldspatos e quartzo. São introduzidas na composição de massa cerâmica como materiais inertes ou refratários para facilitar a eliminação de compostos voláteis, como CO₂, que se desenvolvem durante processo de queima. No caso da utilização de feldspatos é preferível o tipo potássico ortoclásio, porque é menos reativo que o sódico. O uso de feldspato está ligado a sua contribuição para a redução do coeficiente de expansão térmica global da massa. Já o quartzo tem a função de ajustar o coeficiente de expansão térmica, o qual aumenta proporcionalmente a quantidade presente (quartzo). A reatividade do quartzo livre com relação aos óxidos presentes na massa é considerada modesta já que a granulometria deste geralmente é grossa e os ciclos de queima são também rápidos. DE OLIVEIRA (2001).

3.3.1 Argilas

São comumente definidas como materiais naturais, terrosos, de granulação fina que, quando umedecidos com água apresentam determinada plasticidade, quimicamente são compostas por silicatos hidratados de alumínio e possuem em sua estrutura certas partículas microscópicas cristalinas com número restrito de minerais, denominadas de argilominerais, dos principais destacam-se caulinita, montmorilonita e illita. (SANTOS, 1969).

Segundo Pinnavaia & Beall (2001) os argilominerais são silicatos de Alumínio, Ferro, Magnésio hidratados, com estruturas cristalinas em camadas (filossilicatos) por folhas contínuas de tetraedros de SiO₄, ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes. Sendo os argilominerais responsáveis pela a estrutura interna da argila e por favorecer a troca iônica, na FIGURA 11, mostra a estrutura deles.

FIGURA 11 - ESTRUTURA DE ALGUNS DOS PRINCIPAIS ARGILOMINERAIS



FONTE: REED (1995).

Argila é por definição, material inorgânico natural, com partículas pequenas, que apresenta comportamento plástico quando em contato com a água, esta plasticidade pode ser expressa em um consistente aumento de resistência mecânica nas amostras após a secagem. Do ponto de vista sedimentológico e de tamanho de partícula, a fração argila corresponde ao conjunto de partículas inferiores a entre 2µm ou 4µm. (MOTTA, 2001).

Quanto a plasticidade as argilas podem ser subdivididas em plásticas e não-plásticas. As argilas plásticas são ricas em material argiloso e apresentam alta plasticidade e têm maior deformação durante o cozimento do que as não plásticas. Pois essas últimas são pobres em materiais argilosos. (PETRUCCI, 1995).

As argilas ainda podem ser classificadas como residuais e sedimentares (formadas no local de suas pedras de origem ou em um local distante e em fundos aquáticos), e quanto a plásticas (*china-clay*, *ball-clay*, carbonáticas...) e refratárias (Ex: *Flint*). (ARANTES, 2017).

Os principais óxidos presentes nos minerais argilosos segundo Silva (2001), são:

- SiO_2 : provém de duas fontes mineralógicas totalmente diferentes; do mineral argiloso ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) e do quartzo livre. Quanto menor é o seu percentual significará, normalmente, uma menor quantidade de quartzo livre na argila melhorando a sua plasticidade.

- b) Al_2O_3 : Ao contrário do óxido de silício, quanto maior a sua quantidade maior a presença de material argiloso.
- c) Fe_2O_3 e TiO_2 : ambos são elementos considerados como impurezas corantes, proporcionam a massa cores vermelhas, marrons e amarelas.
- d) MgO e CaO : São óxidos alcalinos terrosos que atuam como fundentes (favorecendo uma boa sinterização), eles ainda tornam instáveis o desenvolvimento de cor das massas e quando provenientes de carbonatos podem causar danos.
- e) Na_2O e K_2O : ambos os componentes atuam como fundentes e são desejáveis, pois permitem uma redução do percentual final de feldspatos na composição.

3.3.2 Caulim

A origem do terminação caulim, é derivada da palavra chinesa Kauling (colina alta) e se refere a uma colina de Jauchau Fu, ao norte da China, onde o material é obtido, há muito tempo. É formado essencialmente pela caulinita, e mais importantes e provavelmente um dos seis minerais mais abundante do topo da crosta terrestre. (BRASILEIRO, 2001).

O termo caulim (FIGURA 12), refere-se tanto para a rocha que o origina, que possui a caulinita como maior constituinte, como também se referindo a matéria prima beneficiada e pronta para o processamento. O Caulim é uma rocha de granulometria fina, constituída de material argiloso, normalmente com baixo teor de ferro, com tonalidade branca (GRIM, 1958).

A constituição principalmente caulim é a caulinita, um silicato de alumínio hidratado, cuja célula unitária é expressa por $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$. A caulinita é um filossilicato (argilo-mineral) com composição química teórica de 39,50% de Al_2O_3 , 46,54% de SiO_2 e 13,96% de H_2O ; porém, podem ser observadas pequenas variações em sua composição. LUZ et al., (2005).

O caulim, é compreendido por um grupo de minerais argilosos comuns composto por silicatos de alumínio hidratado. O grupo inclui caulinita e suas formas mais raras, dickita e nacrite, halosita e alofano, que são quimicamente similares à caulinita, mas amorfa. BRITANNICA ACADEMIC (2009).

Dada a relevância dos caulins para o setor cerâmico, a literatura científica apresenta inúmeros trabalhos sobre suas propriedades e comportamento. No Brasil, os caulins provenientes do Nordeste (sobretudo do Estado da Paraíba) são os mais requisitados para

aplicações no setor cerâmico, especialmente onde se exige baixas concentrações de elementos cromóforos. ARAUJO (2012).

Brasileiro (2001), destaca algumas das principais propriedades físicas do caulim, sendo:

- Desfloculação – é o ponto no qual o caulim (na forma de uma barbotina) mais se aproxima de sua viscosidade mínima.
- Tixotropia - é o fenômeno de transformação sol-gel isoterma reversível, ou seja, quanto mais afastada de sua viscosidade mínima está o caulim (na forma de barbotina), maior é a tendência de aumentar sua viscosidade com o tempo, podendo em certos usos, atingir a forma de gel; no entanto, pela agitação volta ao estado físico inicial;
- Viscosidade – é o tempo, em segundos, para escoar volumes de 200 e 250 cm² de barbotina em viscosímetro de Mariotte;
- Granulometria – é mais grosseira que as dos demais tipos de argila (menos que 0,2 microns);
- Cristalinidade – apresenta lamelas hexagonais bem cristalizadas;
- Densidade real – 2,6 g/cm³;
- Ponto de fusão – de 1.650 a 1.775°C;
-

FIGURA 12 - ROCHAS DE CAULIM



FONTE: BRITANNICA ACADEMIC (2009).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 DESENVOLVIMENTO DE MASSA CERÂMICA

Para a análise e desenvolvimento da massa cerâmica, foram realizadas o preparo de cinco amostras, incluindo uma amostra padrão como referência, TABELA 1. O objetivo foi alcançar uma composição que gerasse vantagens nas características físicas (absorção, retração linear, perda ao fogo e carga de ruptura e resistência a flexão) e nos custos de produção da massa.

A amostra padrão (*standard* – STD) possui nove matérias primas constituintes, dessas uma é o caulim, obtido na indústria de beneficiamento localizada na cidade de Soledade, Paraíba, o mesmo foi variado percentualmente com a argila “Mataraca E”, obtida na jazida da região da cidade de Mataraca – PB, e preparados os corpos de provas para análise. As matérias primas, o laboratório para realização dos testes físicos e o fornecimento dos equipamentos para queima (sinterização) dos corpos de provas, foram fornecidos por uma tradicional empresa de produção de cerâmica e porcelanato, localizada na grande João Pessoa-PB.

O processo de desenvolvimento da massa cerâmica se designou em duas etapas, uma etapa de caracterização das matérias-primas (MP's) em destaque, e outra referente aos testes das massas desenvolvidas. Na primeira fez-se a análise do caulim e da “Mataraca E”, verificando as características em seu estado cru (antes da queima), através da granulometria e da análise química por técnicas espectrofotométricas, sendo a Fluorescência de Raios-X (FRX) e Difração de Raios- X (DRX). E testes físicos pós queima: perda ao fogo (PF), absorção de água (AA) e retração linear (RL). Para os corpos de provas das formulações desenvolvidas, realizou-se ensaios de laboratoriais para classifica-los sobre suas características tecnológicas: PF, AA, Retração Linear (RL), carga de ruptura (CR) e resistência mecânica a flexão (RMF).

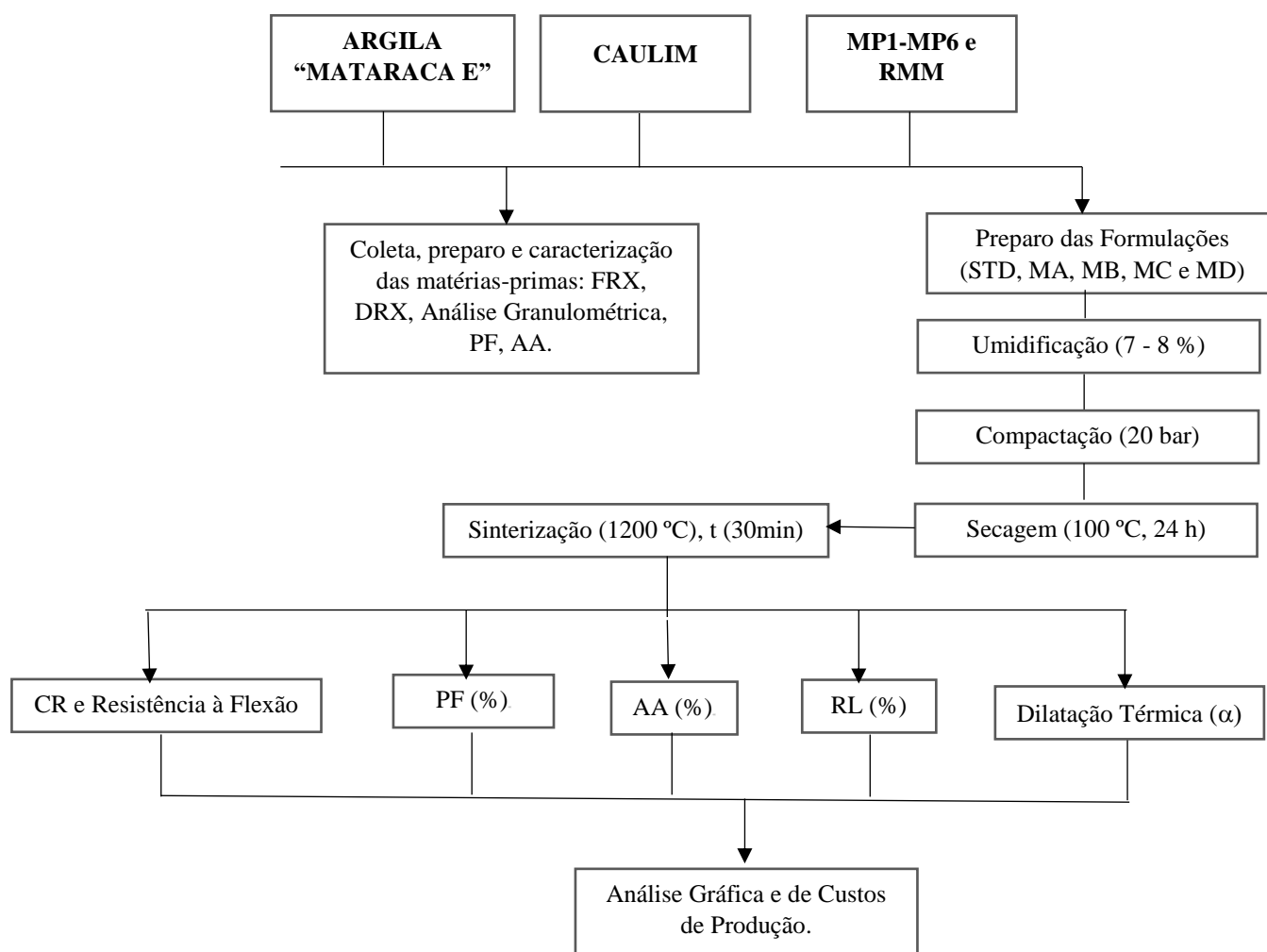
TABELA 1- COMPOSIÇÃO DAS FORMULAÇÕES

FORMULAÇÃO (%)					
MATÉRIAS-PRIMAS	STD	MA	MB	MC	MD
MP1- MP6	84	84	84	84	84
RMM	6	6	6	6	6
CAULIM	10	7	5	3	-
ARGILA “MATARACA E”	-	3	5	7	10
TOTAL	100				

FONTE: O autor (2018).

Na FIGURA 13, segue a metodologia utilizada e os procedimentos experimentais que foram executados na caracterização das matérias-primas, e na avaliação das propriedades tecnológicas dos produtos cerâmicos em estudo.

FIGURA 13 - ESQUEMA FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE DESENVOLVIMENTO CERAMICO



FONTE: O autor (2018).

4.1.1 Coleta

As matérias primas utilizadas, foram transportadas por caminhões vindos das jazidas e descarregadas em um campo de depósito, este é separado por boxes que identifica e armazena cada insumo. Afim de se obter uma amostragem homogeneia de cada matéria prima, foi realizado para a coleta o quarteamento das amostras e em seguida levadas para laboratório onde tiveram

um pre-tratamento de moagem, secagem e trituração para estarem aptas para o uso. Na FIGURA 14 segue a demonstração real de como as matérias-primas são alocadas.

FIGURA 14 - ARMAZENAMENTOS DAS MATÉRIAS - PRIMAS



FONTE: O autor (2018).

4.1.2 Preparo dos Corpos de Prova

A metodologia utilizada para o preparo da massa cerâmica e dos corpos de provas, foi baseada pelo método empírico utilizado na empresa que forneceu a estrutura necessária, com isso o experimento visou simular as condições de processamento por via úmida e gerar resultados que se assemelhem a produção em larga escala industrial.

As formulações foram pesadas para um balanço de massa total de 500 gramas, com o peso seco ajustado com as devidas umidades, cálculo demonstrado na equação (1).

$$P_t = P_s * \frac{1}{1 - U} \quad (1)$$

Onde:

P_t = Peso total ajustado da amostra.

P_s = Peso seco da amostra.

U = Umidade.

Basicamente na realização do procedimento experimental das formulações, pesou-se as amostras, adicionou 3,0 mL de defloculante, 350 mL de água e em seguida realizou a moagem em jarros para moinhos com capacidade interna de volume de 1200. Tais moinhos são a base

de porcelana dura com alta resistência à abrasão, revestidos externamente com alumínio e internamente preenchidos com esferas de alta alumina, com diâmetro de Ø 13 e 20. O tempo de moagem foi de 15 minutos, após isso a barbotina já gerada, foi peneirada em malha #10, despejada em recipiente adequado e colocada em estufa por 24h a uma temperatura de 100 °C, até que toda a umidade fosse retirada, por seguinte o material seco foi triturado até se obter um pó fino e que permaneceu em saco plástico por mais 24h para ser homogeneizado. Técnica semelhante de preparo foi realizada para a análise isolada das matérias primas em destaque nesse estudo, o caulim e a argila Mataraca E. Utilizando mesmos parâmetros, exceto o volume de água que foram 250mL.

Após homogeneizada a massa cerâmica, ajustou a umidade da mesma em 7 a 8% e realizou-se a compactação com através de prensa hidráulica modelo (MPH-60), que possui um suporte interno médio de (140,0 x 70,0 x 8,0) mm. Na prensagem aplicou uma pressão de 20bar para 140 gramas de massa. Em seguida os corpos de provas “cru” foram alocados em uma estufa térmica pelo um intervalo de 2-3 horas a uma temperatura de 100 °C. Por fim os testes foram levados para a queima em um forno de rolos, da SISI industrial, pelo um período de tempo de 24 minutos com temperatura inferior máxima de 1190 °C. Após a sinterização (fechamento dos poros na queima) os suportes cerâmicos ficaram prontos para a início dos testes laboratoriais. A FIG.15 e FIG.16 apresentam os corpos de provas após queima das matérias primas em análise e das formulações em desenvolvimento.

FIGURA 15 - TESTES DO CAULIM E DA ARGILA MATARACA E.

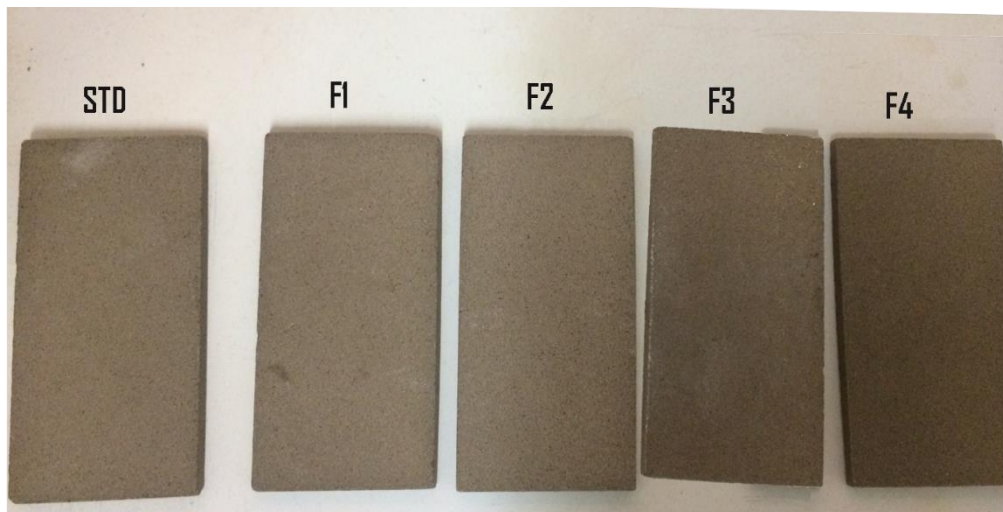


FONTE: O autor (2017).

LEGENDA: (A) Testes em triplicata do Caulim;

(B) Testes em triplicata da Argila Mataraca.

FIGURA 16 - CORPOS DE PROVAS DAS FORMULAÇÕES



FONTE: O autor (2017).

LEGENDA: Da esquerda para direita STD, F1, F2, F3 e F4.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

4.2.1 FRX

Os resultados das análises químicas proporcionam informações valiosas para a caracterização e também para a previsão e entendimento do comportamento das argilas em certas aplicações. Tem como objetivo conhecer os elementos químicos presentes e em que proporção. Através de uma análise mineralógica podemos identificar qual o mineral argiloso é predominante na argila estudada. (STEIL, 2001).

Para a determinação da composição química do caulim e da argila “Mataraca E” foram classificados na peneira de 200 mesh (ABNT nº 200) e secos em estufa por 24 h a 100 °C. Na realização desta análise foi utilizado um espectrômetro da marca Shimadzu, modelo EDX-720 do Laboratório de Materiais e Produtos Cerâmicos do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPB.

4.2.2 DRX

Inúmeras são as técnicas de caracterização de materiais, contudo a técnica de difração de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. Pois na maior parte dos sólidos cristalinos, os átomos se ordenam em planos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. (ALBERS, 2002).

A análise mineralógica das matérias-primas foi realizada, através da difração de raios X, com o uso de um difratômetro da marca SHIMADZU, modelo XDR- 6000, cedido pelo Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da UFPB, as especificações de utilização foi fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, com velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$, com ângulo 2θ percorrido entre 5° e 0° , passo de $0,020^\circ$ e tempo de 0,6 segundos.

4.2.3 Análise Granulométrica (AG)

A análise granulométrica de partículas sólidas compreende a determinação do tamanho das mesmas, bem como da frequência com que ocorrem em uma determinada classe ou faixa de tamanho. (LIMA, 2001).

O ensaio concebeu em realizar a análise granulométrica do Caulim e da Argila “Mataraca E” através do peneiramento por via seca. O equipamento utilizado foi da marca PRODLITEST, que utiliza de um agitador eletromagnético para movimentar as tamises que estão alocadas verticalmente em ordem decrescente de abertura, no experimento 100g de amostra passaram por peneiras das seguintes malhas, #30, #35, #50, #80, #115 e bandeja restante, durante 30min. Ao final foram pesadas as peneiras com o material retida e realizada a diferença com valores com seus valores tarados previamente.

4.3 ENSAIOS CERÂMICOS DOS CORPOS DE PROVAS

Os testes foram realizados segundo a norma, NBR 13818/ 1997: Placas cerâmicas para revestimentos – Especificações e métodos de ensaios. No laboratório de massa empresa Elizabeth Porcelanato, localizada no distrito industrial de João Pessoa – PB.

4.3.1 Perda ao Fogo

Perda ao fogo é a diminuição em peso referente a massa da amostra, provocada pela eliminação de matéria orgânica presente; da água de constituição; e do CO₂ na decomposição dos carbonatos, após a queima por calcinação do material. (STEIL, 2001).

Os resultados da determinação da perda ao fogo (PF) são expressos em porcentagem (%) de perda de massa em relação a amostra seca e calcinada. Os corpos de provas foram pesados após a compactação e depois da queima, com temperatura aproximada de 100 °C. Os valores obtidos referentes a perda ao fogo foram calculados pela equação (2).

$$\%PF = \frac{P_i - P_f}{P_i} * 100 \quad (2)$$

P_i = Peso Inicial (g)

P_f = Peso Final (g)

4.3.2 Retração Linear

A retração ou contração de matérias-primas e peças cerâmicas é a diminuição das dimensões originadas por processos físicos e físico-químicos durante a secagem e queima. A alteração das dimensões após a secagem é consequência da eliminação d'água, portanto, quanto maior for a retração, maior a tendência de maior plasticidade. (STEIL, 2001).

Para o experimento foi medido os comprimentos do lado maior dos corpos de provas, com o auxílio de paquímetro com precisão de 0,01 , antes e depois da queima, calculou-se a Retração Linear (RL) pela equação (3):

$$\%RL = \frac{c_i - c_f}{c_i} * 100 \quad (3)$$

c_i = Comprimento Inicial (mm)

c_f = Comprimento Final (mm)

4.3.3 Absorção de Água

As placas de massa cerâmica, após queimadas e alcançadas o equilíbrio térmico, foram pesadas em balança analítica (m_i) com precisão 0,01 e em seguida colocadas em um invólucro de metal, onde foram imersas em um recipiente preenchido com água alimentado com uma fonte de calor. Após isso as peças permaneceram durante 2h a partir do alcance da temperatura de ebulição da água. Após esse período pesou-as novamente (m_f).

Através da absorção (%AA) é possível obter a medida indireta da porosidade aberta de uma peça cerâmica, valor de muita importância para o controle do processo cerâmico. O valor percentual da absorção é obtido pela equação (4):

$$\%AA = \frac{m_f - m_i}{m_i} * 100 \quad (4)$$

m_f = Massa Final (g)

m_i = Massa Inicial (g)

4.3.4 Carga de Ruptura e Resistência a Flexão

Resistência mecânica a flexão é resistência que a peça cerâmica oferece a uma força aplicada ortogonalmente a superfície da peça, estando ela apoiada na parte inferior em dois pontos. Pode ser medida na peça úmida, seca ou queimada. (SILVA, 2001).

Os corpos de provas das formulações elaboradas, foram testados após a queima em forno de rolos industrial, com o uso de um equipamento de flexão (flexímetro da marca NANNETI - SERVITECH), onde os mesmos permaneceram apoiados por duas barras paralelas, e uma outra barra superior designada com determinada carga/força flexionou o material, registrando a força necessária para causar a sua ruptura. Obteve os valores da Carga de Ruptura (CR), em newtons (N), e Resistência Mecânica a Flexão (RMF), em megapascal (Mpa), através da equação (5) e (6):

$$CR = \frac{F * L}{b} \quad (5)$$

$$RMF = \frac{3 * F * L}{2 * b * e^2} \quad (6)$$

F = força aplicada (kgf)

L = distância entre apoios (mm)

b = largura do corpo de provas (mm)

e = espessura do corpo de prova na região de ruptura (cm)

4.3.5 Dilatação Térmica

A Dilatometria é a técnica na qual analisa a mudança nas dimensões de uma amostra medida em função da temperatura, enquanto esta é submetida a uma programação controlada. RODRIGUES; MARCHETTO; WENDHAUSEN, 2002).

Após a queima dos corpos de provas em fornos industriais, foram preparadas amostras em formato cilíndrico através de um esmeril, com dimensões de 50 mm de comprimento por 2 mm de espessura. Seguinte, utilizando um dilatrômetro NETZSCH DIL 402PC, estabeleceu as condições de ensaio de monitoramento, com temperatura inicial ($t_0 = 25^\circ$), temperatura final ($t_f = 325^\circ$), taxa de aquecimento de 5 K/min, ao final do experimento obteve os valores do coeficiente linear (α) .

O valor do coeficiente de dilatação linear é obtido interpretação gráfica da equação (7):

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0 * \Delta T} \quad (7)$$

α = coeficiente de dilatação linear ($^\circ\text{C}^{-1}$)

ΔL = variação de comprimento (mm)

L_0 = comprimento inicial (mm)

ΔT = variação de temperatura ($^\circ\text{C}$)

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 MATÉRIAS – PRIMAS

Foi realizada a caracterização química, mineralógica, granulométrica e físicas tecnológicas das matérias-primas em estudo, afim de identificar a composição, seus elementos, fases e características gerais. Com isso, fornecendo suporte analítica para o desenvolvimento das composições cerâmicas.

5.1.1 Análise Química – FRX

A TABELA 2, apresenta a composição química quantitativa e qualitativa do caulim e da argila Mataraca, obtida através da análise química por fluorescência de raios X (FRX) das matérias-primas antes de sinterizadas, gerando percentuais mássicos, na forma de óxidos. Com esse resultado é possível discutir quanto as características minerais de cada amostra e analisar características como o nível de plasticidade, fundência e características cromóforas.

TABELA 2 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS MATÉRIAS-PRIMAS EM ANÁLISE

COMPOSIÇÃO QUÍMICA (%)	IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA	
	CAULIM	ARGILA “MATARACA E”
SiO₂	54,14	76,04
Al₂O₃	43,9	19,82
Fe₂O₃	1,11	0,93
TiO₂	0,1	1,9
K₂O	0,3	0,05
CaO	0,01	0,03
Na₂O	-	0,52
MgO	0,15	0,27
Outros	0,04	0,7
Somatório	99,75	100,26
Rel. (SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	1,23	3,84
Fundentes (Σ) (%)	0,48	1,17
Contaminantes	1,21	2,83
Cromóforos (Σ)(%)		

FONTE: O autor (2018).

O óxido de silício, SiO_2 , é utilizado em massas cerâmicas com as funções de reduzir a plasticidade da massa e aumentar a permeabilidade. É fundamental para o controle da dilação térmica e para o ajuste da fase líquida formada na vitrificação da cerâmica, também facilita a secagem e liberação de gases, como o CO_2 , durante a queima. (SINDICER, 2010).

O óxido de alumínio, Al_2O_3 , apresenta alto ponto de fusão, proporcionando uma fase líquida de alta viscosidade e/ou como fase líquida transiente, o que é desejável para a obtenção de produtos com propriedades físicas e mecânicas mais elevadas. (FREIRES, 2011, p.70).

Os percentuais teóricos da caulinita são de 39,50 % de Al_2O_3 e 46,55 % de SiO_2 , com razão teórica de óxido de silício/ óxido de alumínio de 1,18, essa relação serve como parâmetro indicativo do conteúdo de argilominerais presentes numa argila, quanto mais próximo desse valor determinada amostra se aproxime, mais material argiloso terá, e consequentemente maior sua plasticidade. (ARAÚJO, 2008). O Caulim apresenta uma relação de 1,23 e a argila Mataraca de 3,84, o que indica que o caulim é mais plástico e a argila apresenta maior teor de sílica livre, sendo um material menos plástico.

Óxidos alcalinos (K_2O e Na_2O) e alcalino-terrosos (CaO e MgO), são fundentes e geradores eutéticos, garantem um ponto de fusão em temperaturas mais baixas. Esta característica é desejável, tendo em vista que, quanto menor a temperatura de processamento, menor será o consumo energético e, consequentemente, menor o custo de fabricação. (FREIRES, 2011). O caulim apresenta menor teor de óxidos fundentes (0,48) em relação a argila Mataraca (1,17), o que evidencia sua maior refratariedade, e elevado ponto de fusão.

Já os contaminantes cromóforos, incluem óxidos como óxido de ferro (Fe_2O_3) e óxido de titânio (TiO_2), ambos influenciam no desenvolvimento da cor das argilas, quanto maior, mais avermelhada será a mesma. As argilas mais claras são favorecidas no processo de porcelanato esmaltado, uma vez que melhora a aplicação dos esmaltes e agrega um maior valor comercial. Nas amostras analisadas têm-se respectivamente o somatório de 1,21 e 2,83 desses óxidos, para o caulim e para a argila respectivamente, onde a segunda apresenta maior teor de cromóforos.

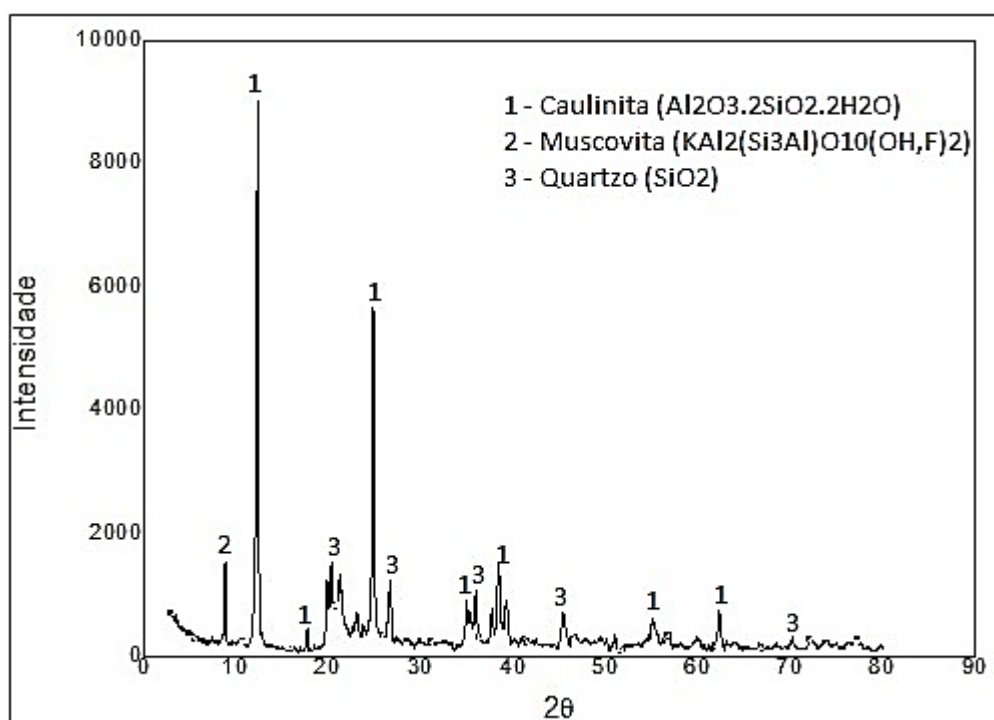
5.1.2 Análise Mineralógica – DRX

Nesta análise foi possível identificar os principais argilominerais presentes nas matérias-primas em questão, verificando a FIGURAS 17 e FIGURA 18

Pode-se concluir que o caulim apresenta elementos que o torna mais plástico, como muscovita e caulinita, enquanto a argila, apresenta esses em menor quantidade, e com maior evidência o quartzo. Além do mais, a argila apresentou maior intensidade em seus picos do que o caulim. Justificada pela a grande quantidade de quartzo, que possui facilidade de orientar-se, gerando picos bem definidos e de grande intensidade desta fase cristalina. (ALBERS, 2002).

A análise por difratometria de raios X das amostras brutas do caulim, FIGURA 17, apresentam picos característicos da caulinita e quartzo, e secundariamente picos da muscovita, demonstrando que o caulim é essencialmente caulínítico (ARAÚJO, 2012).

FIGURA 17 - DIFRATOGRAMA DO CAULIM

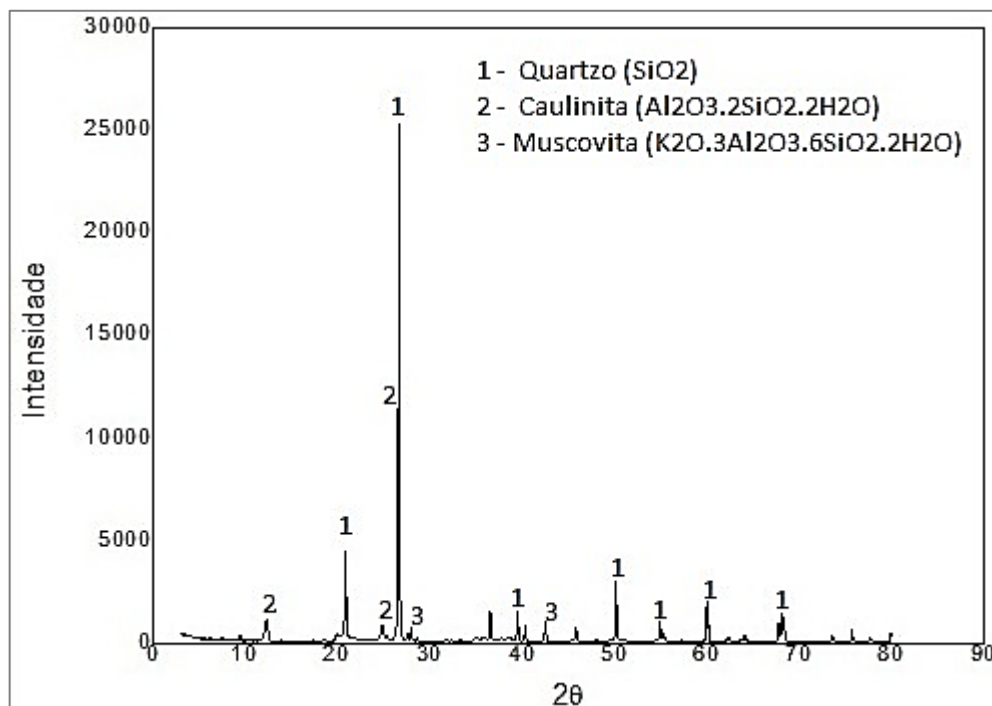


FONTE: O autor (2018).

O difratograma de raios X da argila Mataraca ((FIGURA 18), apresentam picos de difração para a caulinita (Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O) responsável pela plasticidade, o quartzo (SiO₂) em maior quantidade, atuante no comportamento inerte durante a queima e diminuição da

plasticidade, e mica muscovita ($K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$), que em partículas menores na presença óxidos alcalinos como K_2O e Na_2O atua como fundentes. (CROZETTA, 2016).

FIGURA 17 - DIFRATOGRAMA DA ARGILA MATARACA



FONTE: O autor (2018).

5.1.3 Análise Granulométrica

Através da análise granulométrica é possível analisar o tamanho das partículas das matérias-primas em análise, as que apresentarem menores tamanhos de grãos, são favorecidas em quesitos como: redução do tempo de moagem, favorecimento na compactação e melhor cinética das reações.

Para Silva (2007), granulometrias finas favorecem a reatividade entre as partículas que desenvolvem elevadas superfícies específicas. Menores tamanhos de partículas facilitam a segregação dos componentes de natureza diversa (materiais plásticos e não plásticos).

A TABELA 3, apresenta a quantidade percentual de material retido para uma amostra de 100 gramas, os diâmetros de cada peneira foram estimados com base na tabela de abertura (mm) das peneiras da Tyler (mesh) segundo a NBR NM-ISO 3310-1: 1997, para seis tipos de aberturas de peneiras e a bandeja.

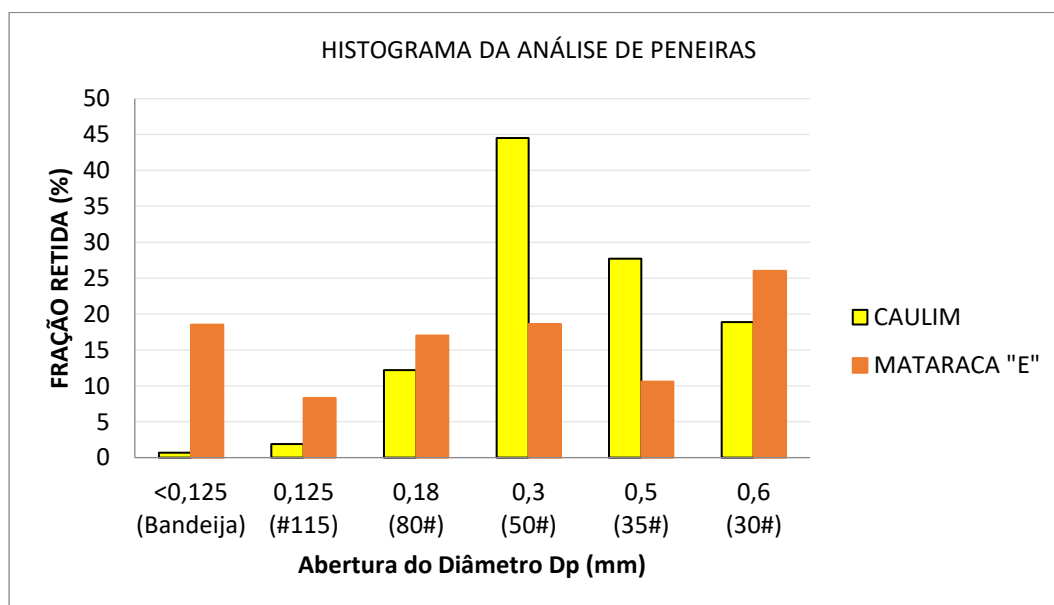
TABELA 3- DADOS DA ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DAS MP'S

PENEIRAS (MESH)	ABERTURA D_p (MM)	FRAÇÃO RETIDA (%) CAULIM	FRAÇÃO RETIDA (%) MATARACA
Bandeja	-	0,8	19,5
115	0,125	1,9	8,3
80	0,18	12,2	17
50	0,3	44,5	18,6
35	0,5	21,7	10,6
30	0,6	18,9	26
SOMATÓRIO	-	100	100

FONTE O autor (2018).

Na FIGURA 19, apresenta a distribuição granulométrica das matérias-primas em análise, onde é possível concluir que a argila MATARACA possui partículas com uma maior consistência de diâmetros, apresentando mais de 60% de seus grãos retidos em diâmetros menores ou iguais a 0,3mm, enquanto o caulim, apresenta granulometria mais grosseira que a argila, tendo 91,1% dos seus grãos com diâmetros no intervalo de 0,3mm à 0,6mm.

FIGURA 19 - HISTOGRAMA DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICAS DO CAULIM E USINA MATARACA



FONTE: O autor (2018).

5.1.4 Perda ao Fogo, Retração Linear, Absorção de Água das MP's

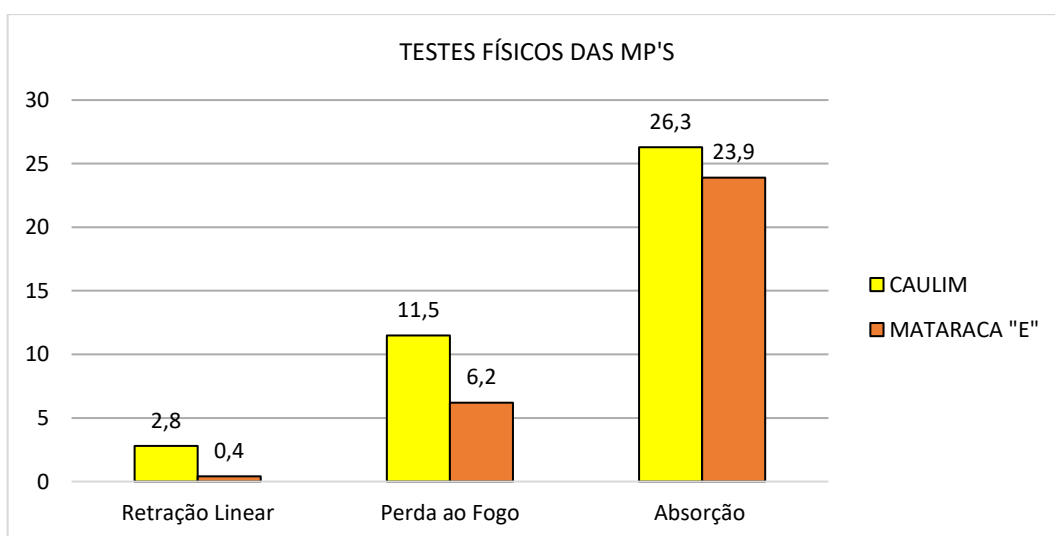
Através das análises físicas das matérias-primas, expressos como valores médios em triplicata na TABELA 4, foi possível evidenciar as principais características tecnológicas do caulim e da argila Mataraca (FIGURA 20). A partir da análise dos corpos de provas preparados a partir da seleção de variados lotes, o caulim apresentou perda ao fogo (PF), retração linear (RL) e absorção (AA), respectivamente, 11,8%, 2,5% e 26,3%. Valores maiores que a argila Mataraca, que foram respectivamente de, 0,4%, 6,2% e 23,9%. Esse fato é justificável pelo o fato do caulim apresentar maior teor de matéria orgânica, que é perdida durante a secagem e queima, e também por ser um material mais plástico, evidenciado pela a razão de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, onde seu valor se aproxima mais do valor teórico para argilas caulinitas, possuindo menos quartzo em sua constituição. A absorção da argila se apresentou menor, um dos fatos que explica esse fenômeno é a quantidades de fundentes presentes na sua composição que é quase 150% maior em relação ao caulim.

TABELA 4 - DADOS DAS ANÁLISES FÍSICAS DAS MP's

ENSAIO	CAULIM	MATARACA
RETRAÇÃO (%)	2,5	0,4
PERDA AO FOGO (%)	11,8	6,2
ABSORÇÃO (%)	26,3	23,9

FONTE: O autor (2018).

FIGURA 18 - TESTES FÍSICOS DAS MATÉRIAS-PRIMAS, CAULIM E MATARACA.



FONTE: O autor (2018).

Através desses dados foi possível gerar as formulações, variar as quantidades de cada matéria-prima em evidência e realizar um estudo sobre os valores tecnológicos de cada uma, gerando, ao final, uma sugestão alternativa de melhoria de produto.

5.2 FORMULAÇÕES CERÂMICAS

Através das formulações desenvolvidas, preparou-se os corpos de provas, em seguida os mesmos foram analisados através de ensaios laboratoriais cerâmicos, e classificados segundo a ISO 13006/ NBR 13818 (1997). O intuito da variação de cada MP, foi verificar qual melhor combinação favorece tecnologicamente e economicamente o produto acabado.

5.2.1 Perda ao Fogo

A perda ao fogo é, principalmente, devido às águas intercaladas, de coordenação e zeolíticas, à água de hidroxilas dos argilominerais, matéria orgânica e também de hidróxidos existentes, tais como $Al(OH)_3$ e $Fe(OH)_3$. A matéria orgânica é oxidada na queima, encontradas na forma de linhito, ceras e ácidos úmicos. (SANTOS, 1969). A maior perda ao fogo está relacionada também a quantidade de água e voláteis, características de massas mais plásticas e com maior acúmulo de matéria orgânica, por outro lado, materiais menos plásticos reduz esse o percentual de variação do peso do produto após a queima. Os dados obtidos de perda ao fogo pelas formulações estão apresentados na TABELA 5.

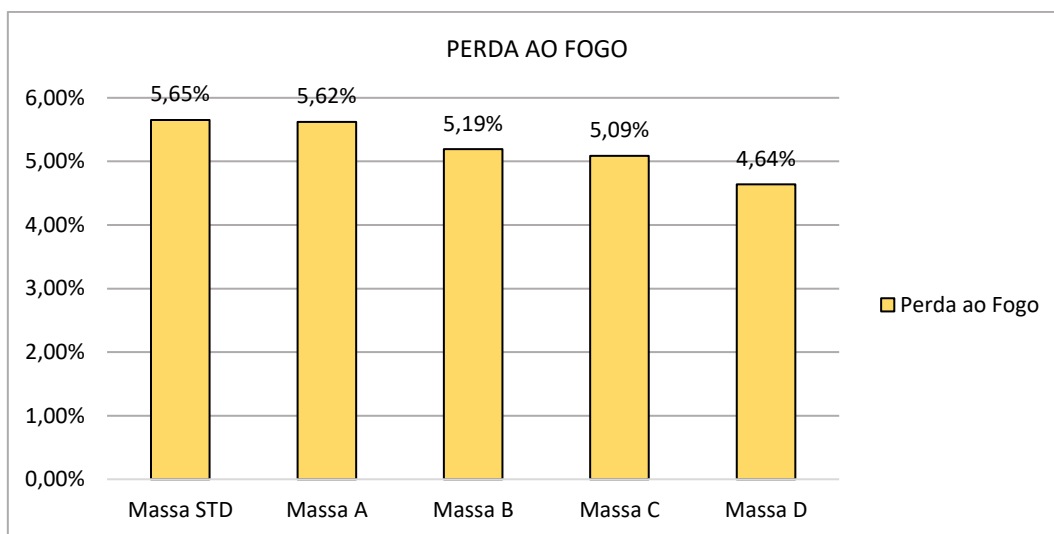
TABELA 5- DADOS SOBRE A PERDA AO FOGO DAS FORMULAÇÕES

ENSAIO	STD	MASSA A	MASSA B	MASSA C	MASSA D
PERDA AO FOGO (%)	5,65	5,62	5,19	5,09	4,64

FONTE: O autor (2018).

Das formulações desenvolvidas, é possível ver na FIGURA 21, que a medida que se substitui a argila pelo o caulim, a perda ao fogo reduz continuamente. A massa STD, apresentou a maior perda ao fogo, de 5,65% em massa, enquanto a MASSA D, apresentou a menor, 4,64% em massa. Esse fato é justificado pelo o fato da primeira amostra ser mais argilosa (capaz de reter mais água quando misturada) e ao variar sua constituição, com a argila MATARACA, tornou-a menos argilosa.

FIGURA 21- ANÁLISE GRÁFICA DE PERDA AO FOGO (PF) DAS FORMULAÇÕES.



FONTE: O autor (2018).

5.2.2 Retração Linear

A retração linear foi avaliada após a queima a uma temperatura aproximada de 1200°C, em relação ao padrão todas as amostras tiveram um decréscimo em sua variação dimensional com a queima. Contudo em uma análise geral, a medida que se adicionou-se argila Mataraca no lugar do caulim, obteve-se produtos com menor retração. O padrão possui uma perda ao fogo bem maior que as massas obtidas, isso favorece o aumento da retração linear, uma vez que o corpo de prova perde mais material durante a queima. A MASSA C, apresentou menor RL, 5,05 %, seguida pelas massas, D (5,16%), B (5,20%), A (5,56%) e STD (6,49%) como demonstrado na TABELA 6. O resultado da MASSA C, pode ser justificado, devido o favorecimento por parte da refratariedade do caulim, que em sua composição alcança 3%, ou origem de algum erro associado ao procedimento operacional. As massas A,B, C e D, não possuem grandes variações de valores, à medida que aumentou a quantidade de argila, também aumentou o número de álcalis fundentes que favorecem a estabilização das reações.

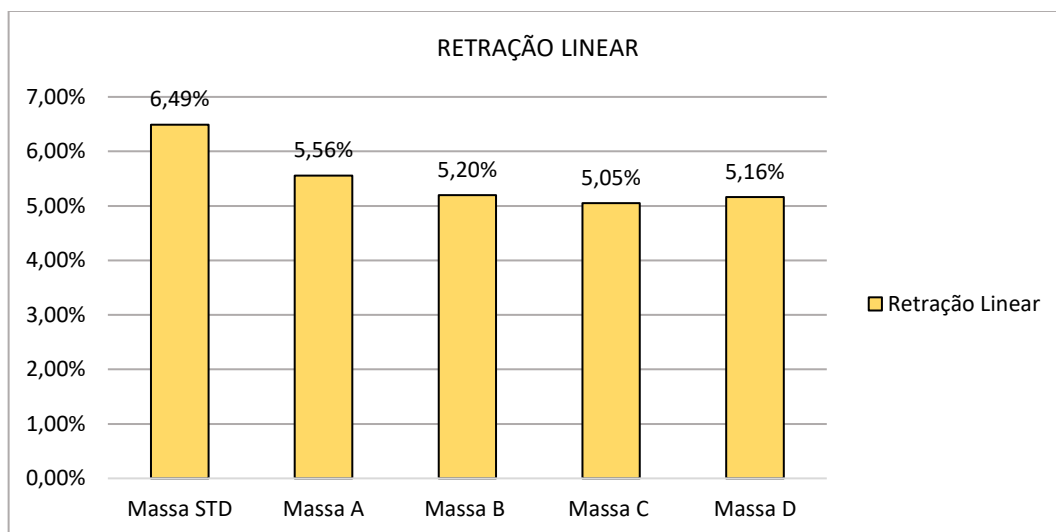
TABELA 6 - DADOS SOBRE DA RETRAÇÃO LINEAR DAS FORMULAÇÕES

ENSAIO	STD	MASSA A	MASSA B	MASSA C	MASSA D
RETRAÇÃO LINEAR (%)	6,49	5,56	5,20	5,05	5,16

FONTE: O autor (2018).

Ao aumentar a porcentagem de argila Mataraca, eleva também a quantidade de sílica livre. Em argilas residuais a sílica livre causa redução da plasticidade e leva a uma menor retração linear. (BIRCH e HALL, 1944 apud SILVA, 1969). A FIGURA 22, apresenta os resultados desse ensaio.

FIGURA 22 - ANÁLISE GRÁFICA DA RETRAÇÃO LINEAR DAS FORMULAÇÕES



FONTE: O autor (2018).

5.2.3 Absorção de Água

Avaliando a FIGURA 23, é possível qualificar os corpos de provas segundo a NBR 13818/97. A massa STD está classificada como grupo ISO, BIIb, grupo que compreende produtos com absorção de 6,0 a 10%, denominadas de cerâmicas “semi-porosas”. Enquanto as demais massas desenvolvidas, se classificam no grupo ISO, BIIa, que são as cerâmicas com intervalo de absorção entre 3,0 a 6,0 %, denominadas de “semi-grés”.

O comportamento mais refratário de peças com o caulim, pode ser atribuído devido ele possuir menor teor de óxidos alcalinos e elevado percentual de Al_2O_3 que dificulta a formação de geradores eutéticos. Além disso, a elevada perda ao fogo também contribui para aumentar a porosidade nas peças. (GAIDZINSKI, 2006). Segues os valores de AA obtidos (TABELA 7).

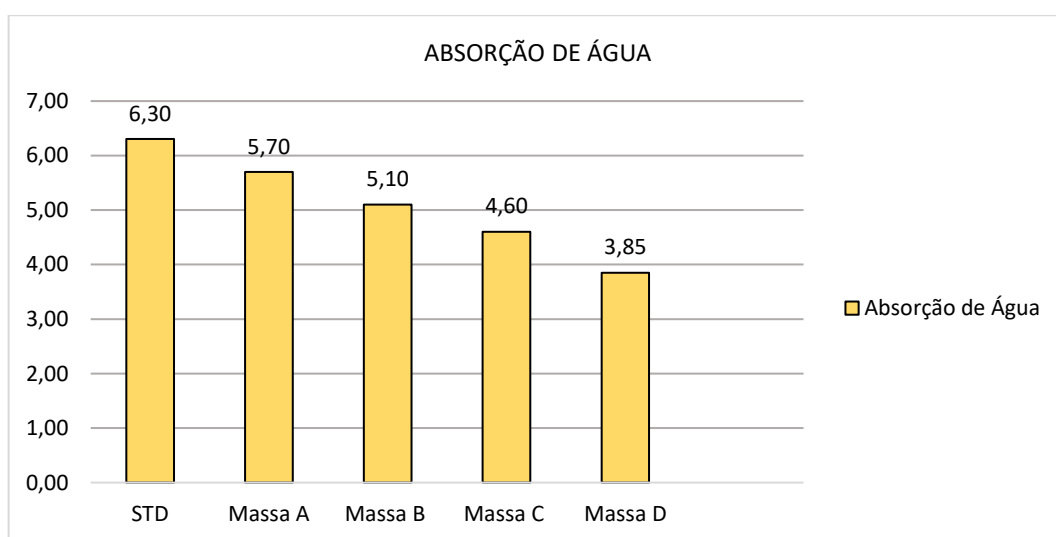
TABELA 7 - DADOS SOBRE A PERDA ABSORÇÃO DE ÁGUA DAS FORMULAÇÕES

ENSAIO	STD	MASSA A	MASSA B	MASSA C	MASSA D
ABSORÇÃO DE ÁGUA (%)	6,30	5,70	5,10	4,60	3,87

FONTE: O autor (2018)

A argila possui mais elementos fundentes, que são capazes de sinterizar mais, e gerar poros de menor diâmetro, aproximando as partículas e promovendo um produto com maior densidade e mais empacotado. O líquido formado escoava preenchendo os espaços vazios e, por força de capilaridade leva aproximação das partículas, promovendo assim o adensamento do corpo cerâmico. (SOARES,2012). Outro fato que pode justificar a redução na absorção de água, é a granulometria das matérias-primas, onde o caulim apresenta maiores partículas que a argila. Assim, as partículas da argila possuem uma maior superfície específica e são mais reativas durante a queima, enquanto as do caulim, reagem menos e permitem mais espaços vazios.

FIGURA 23 - ANÁLISE GRÁFICA DA ABSORÇÃO DE ÁGUA DAS FORMULAÇÕES



FONTE: O autor (2018).

5.2.4 Carga de Ruptura e Resistência a Flexão

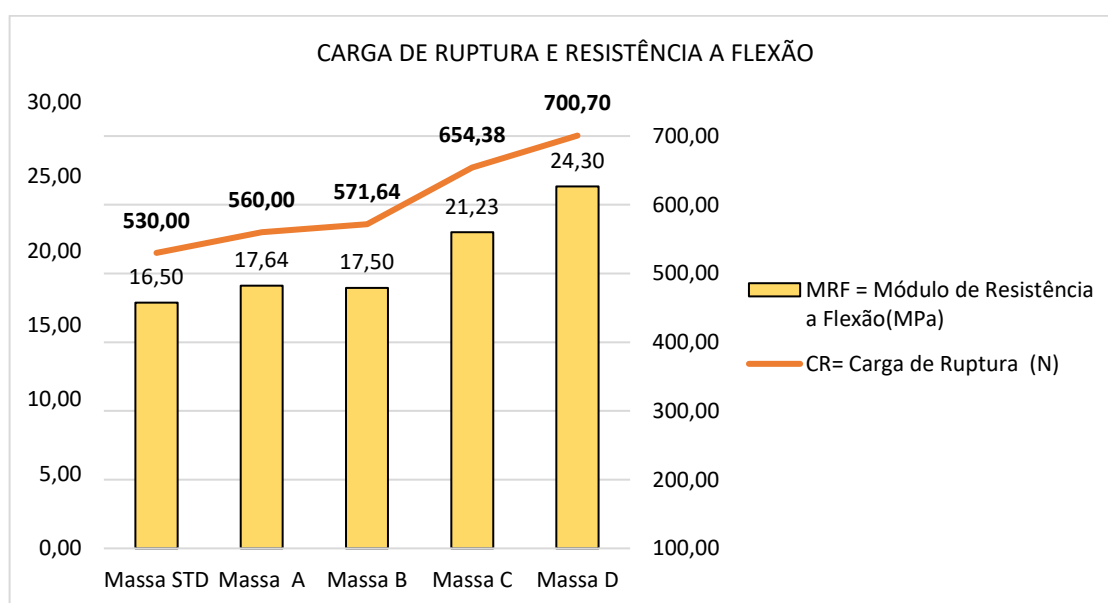
Os materiais desenvolvidos com a argila Mataraca E, adquiriram maior módulo de resistência a flexão (MRF) e maiores valores de carga de ruptura (CR), seus dados estão na TABELA, como pode ser visto na FIGURA 22. Isso é esclarecido pelo o fato dos materiais desenvolvidos com a argila, possuírem poros com menos espaços vazios, evidenciados na análise de absorção, fator que é inversamente proporcional a resistência da peça após a queima. A NBR 13818/97 classifica os materiais quanto aos valores de MRF e CR, as amostras STD, MASSA A e MASSA B, compreende no grupo das “semi-porosas”, enquanto a MASSA C e MASSA D, se classificam no grupo das “semi-grés”.

TABELA 8 - DADOS DA CR E MRF DAS FORMULAÇÕES

ENSAIO	STD	MASSA A	MASSA B	MASSA C	MASSA D
CARGA DE RUPTURA (N)	530,0	560,0	571,64	654,38	700,7
MÓDULO DE RESISTÊNCIA A FLEXÃO (MPa)	16,5	17,64	17,50	21,23	24,30

FONTE: O autor (2018).

FIGURA 24 - ANÁLISE GRÁFICA DA CARGA DE RUPTURA (CR) E MÓDULO DE RESISTÊNCIA A FLEXÃO (RMF). DAS FORMULAÇÕES.



FONTE: O autor (2018).

5.2.5 Dilatação Térmica

Sedmidubsky (1970), esclarece que a dilatação de um produto cerâmico queimado depende consideravelmente da natureza e porcentagem das fases cristalinas e vítreas formadas durante o processo de queima. Consequentemente, a expansão térmica do produto queimado será função da composição da massa e da temperatura de queima, ainda que possa ser ligeiramente alterado pela porosidade. O coeficiente de dilatação térmica (α), obtido para uma variação de temperatura de 325 °C partindo da temperatura ambiente de 25 °C, como destacada na TABELA 9 e representado na FIGURA 25, não seguiu uma ordem linear de variações, porém, a variação máxima entre os coeficientes foi de $\alpha_{325} = 3,5$ em unidade de coeficiente linear. Segundo a norma NBR 13818 (1997), o valor para dilatação térmica é dado com base empírica do processo de

cada indústria. Uma vez que ele é parâmetro fundamental para relação de acoplamento do esmalte/suporte cerâmico, valores muito convergentes podem interferir na qualidade do produto acabado. Nisso, a empresa onde foi dado o suporte para essa pesquisa, tolera valores de coeficientes de dilatação térmica em torno de $\alpha_{325} = 63,5$. Assim, todos aproximam-se do limite estimado, exceto a MASSA C, que possui uma maior divergência, atingindo quase 4 pontos de variação a mais do que o padrão da empresa.

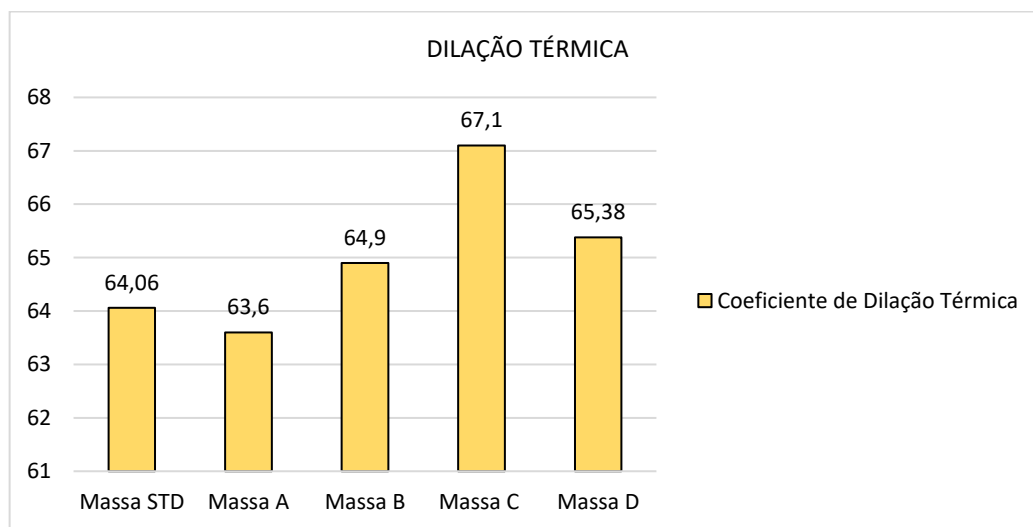
O que explica o fenômeno de elevação da dilatação com o aumento da usina Mataraca “E”, é fato da massa cerâmica com caulim ser mais plástico, logo, ela possui uma maior facilidade em retornar ao seu estado inicial, e necessita de maior temperatura para variar sua estrutura, uma vez que é refratário. Ao contrário das massas com maior quantidade de argila em substituição ao caulim, como MASSA B, MASSA C e MASSA D, destaca-se o fato de possuírem maior quantidade de quartzo presente, nisso a variação dimensional tornou-se maior, uma vez que o material por ser menos argiloso, tem maior dificuldade em retornar ao seu estado a temperatura ambiente. Uma vantagem do uso da Mataraca na formulação, é que por apresentarem maior dilatação, favorece um menor ponto de amolecimento, caracterizando com menor temperatura de sinterização o que promove menor consumo de gás nos fornos industriais.

TABELA 9 - VALORES DOS COEFICIENTES DE DILAÇÃO TÉRMICA LINEAR (DTL)

ENSAIO	STD	MASSA A	MASSA B	MASSA C	MASSA D
COEFICIENTE DE DILAÇÃO TÉRMICA LINEAR, $\alpha_{(325)} 1/k * 10^{-7}$	64,06	63,60	64,90	67,10	65,38

FONTE: O autor (2018).

FIGURA 25: ANÁLISE GRÁFICA DA DILAÇÃO TÉRMICA DAS FORMULAÇÕES.



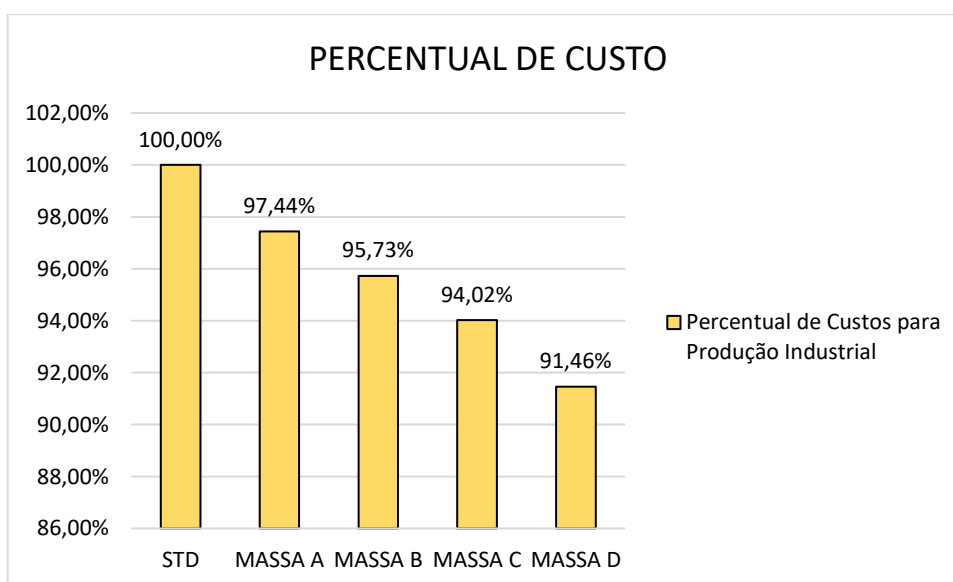
FONTE: O autor (2018).

5.2.6 Análise do Custo de Produção

Com base nas proporções utilizadas em cada formulação e nos custos unitários de cada uma da matéria-prima, caulim e argila Mataraca, foi possível dimensionar a porcentagem de custo da produção das formulações, onde a formulação padrão, STD, foi fixado como 100% e os demais calculados a partir desse valor percentual e para mesma quantidade de MP consumida no processo, ponderando o custo da matéria-prima e sua quantidade na composição. Através da análise gráfica, FIGURA 26, é possível ver a diferença econômica contínua de cada corpo de prova, a MASSA D foi quem apresentou maior diferença de valor de produção, com 8,5% em relação a padrão.

O mix mais diversificado de matérias-primas que compõe as massas dos produtos Via Úmida, envolvendo composição de misturas de substâncias minerais de diferentes procedências, implica em custos substancialmente mais elevados do que os da Via Seca. As matérias-primas naturais e a energia térmica envolvente no processo, representa 33,00 % da composição de custos industriais na produção de revestimentos cerâmicos, COELHO (2013). Tornando esse fato mais um fator importante em se obter produtos com barateamento de MP's que atendam as normas e gerem valores tecnológicos ao produto acabado.

FIGURA 26: ANÁLISE DOS CUSTOS DE PRODUÇÃO PARA PREPARO DAS FORMULAÇÕES



FONTE: O autor (2018).

6. CONCLUSÃO

O Brasil é um país protagonista no ramo de produção e exportação de revestimento cerâmico, possuindo uma matriz de matérias-primas vasta, que favorece o estudo de novos produtos. A análise do desenvolvimento de massas cerâmicas, se faz necessário devido ser um ponto representativo na qualidade técnica exigida pelas normas do produto, e por está diretamente ligada ao custo do processo produtivo.

Através dos ensaios laboratoriais, foi possível realizar a caracterização do caulim e a argila Mataraca, ambos apresentaram semelhanças em suas constituições químicas, comprovada na FRX, contudo o caulim apresentou-se mais plástico e a argila menos plástica e mais fundente. Foi possível também a ratificação da argila Mataraca, como do tipo caulínítica, evidenciado na DRX, que destacou o quartzo, a mica moscovita e caulinita na sua composição. Nos testes físicos, o caulim apresentou maior granulometria, PF, AA e menor RL. Tornando claro que o mesmo é menos homogêneo na compactação, possui mais água e voláteis intercalada em sua estrutura e sinteriza menos durante a queima.

No desenvolvimento das formulações, conclui-se que os materiais dosados com argila MATARACA, melhoraram significativamente suas qualidades técnicas, em relação ao padrão STD. Através da classificação pela a NBR 13818/97, o mesmo a uma determinada pressão específica, apresentou características de “Semi-poroso” (AA = 6,3 %, CR= 16,5 N e MRF = 530Mpa) classificado no grupo ISO BIIb. Através dos testes realizados, a massa desenvolvida que apresentou melhoria mais favorável foi a MASSA D (AA = 3,85 %, CR= 24,3 N e MRF = 700,70 Mpa), sendo caracterizada como grupo de maior valor técnico agregado, o grupo ISO BIIa. Os custos evidenciaram com clareza as melhorias obtidas com o uso da argila no lugar do caulim, gerando uma economia de mais de 8,5% na produção de massas cerâmicas por batelada.

Diante do exposto, uma das motivações para a realização desta pesquisa foi a oportunidade de fornecer subsídios importantes sobre a caracterização dos materiais e sua importância no desenvolvimento de novos e melhores produtos cerâmicos. Evidenciando a importância do Engenheiro Químico, como profissional qualificado para propor melhorias e atuar com competências técnicas na otimização de processos químicos.

REFERÊNCIAS

- [1] ABNT NBR NM - ISO 2395 - 1997 - Peneiras de ensaio e ensaio de peneiramento, **Rio de Janeiro**,1997.
- [2] ABNT, NBR. 13818 - Placas cerâmicas para revestimento-Especificação e métodos de ensaios. **Rio de Janeiro**, 1997.
- [3] **A cerâmica na atualidade**, 2016. Disponível em: Acesso em: 12 fev. 2018.COSTA, L. V. da. **25 séculos de cerâmicas**, 1. ed. Lisboa: Editora Estampa, 2000 para a língua portuguesa.
- [4] ALBERO, JL Amorós. A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte I: O preenchimento das cavidades do molde. **Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 5, p. 23-28, 2000.
- [5] ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X (A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction). *Cerâmica*, v. 48, n. 305, p. 34, 2002.
- [6] ALMEIDA, Sónia Isabel Santos. **Caracterização dos granulados para prensagem isostática de louça de faiança, grés e porcelana**. 2009. Dissertação de Mestrado. Universidade de Aveiro.
- [7] AMADEU, Maria Simone Utida dos Santos et al. **Manual de normalização de documentos científicos: de acordo com as normas da ABNT**. 2017.
- [8] ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTO, LOUÇAS SANITÁRIAS E CONGÊNERES (ANFACER). Disponível em < [http:// www.anfacer.org.br/](http://www.anfacer.org.br/)> Acesso em: 22 fev. 2018.
- [9] ARANTES, Prof. Vera Lucia. Aula 4 matérias-primas: Engenharia e Ciência dos Materiais II, USP UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. 22 jan. 2017, 18 apr. 2018. Notas de Aula.
- [10] ARAÚJO, Isabella Oliveira et al. Caracterização química de caulins de Junco do Seridó-PB. **Cerâmica Industrial**, v. 17, n. 2, p. 36-38, 2012.
- [11] ARAÚJO, Janiara Ferreira de. **A influência da adição de caulim, quartzo e feldspato potássico na formulação de massas cerâmicas para telhas: Modelo Estatístico**. 2008. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- [12] BAEHR, G. et al. Ceramics–Windows To The Future. **Materials Science and Technology**, 1995. Disponível em pela *The American Ceramic Society* < <http://matse1.matse.illinois.edu/ceramics/ceramics.html>>. Acesso em: 22 fev. 2018.
- [13] BARGA, Carlos et al. Cerâmica Vermelha: definição e aplicação. **ETIC-ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA-ISSN 21-76-8498**, v. 12, n. 12, 2016.

- [14] BERTO, Arnaldo Moreno. Adequação das propriedades de tintas e esmaltes aos sistemas de aplicação e técnicas decorativas, Parte 1: Esmaltação. **Cerâmica industrial**, v. 5, n. 5, 2000.
- [15] BRASILEIRO, Balanço Mineral. Ministério de Minas e Energia. **Ano base**, 2001.
- [16] BRODSTREET, S. W. – Ceramics, Bull American Ceramic Society, V.37,1958.
- [17] CABRAL JÚNIOR, M, NOTTA, J. F. M., ALMEIDA, A. S., TANNO, L. C. Argilas para Cerâmica Vermelha. In: Rochas e Minerais Industriais – Usos e Especificações – LUZ, A. B., LINS, F.F. Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) - do Ministério da Ciência e Tecnologia – (MCT), p. 583-605, Rio de Janeiro, 2005.
- [18] CALLISTER, William D. Introdução à ciência e engenharia de materiais, 2002.
- [19] COELHO, José Mário; BOSCHI, Anselmo. **Ministério de minas e energia–MME: secretaria de geologia, mineração e transformação mineral**. 2013.
- [20] CROZETTA, Jacquelini Ribeiro et al. Influência da Granulometria na Plasticidade e Retração de Secagem das Argilas.2016.
- [21] DE OLIVEIRA, Antonio Pedro Novaes. Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 6, p. 37-47, 2000.
- [22] FREIRES, Herlânio Pessoa. **Efeitos da Co-Utilização dos resíduos do beneficiamento do caulim e da extração do Granito Rain forest para a produção de revestimentos cerâmicos com baixa absorção de água**. 2011. dissertação de mestrado. Universidade Federal do Ceará. Pg. 69-70.
- [23] GAIDZINSKI, Roberta. Estudo do sazonalidade de argilas para a utilização na indústria cerâmica. **Doctor thesis, Federal University of Rio de Janeiro**, v. 179, 2006.
- [24] GRIM, R. E. (1958). Clay Mineralogy. New York: McGraw-Hill, p.29 (Geological Science Series)
- [25] HECK, Clarice. Grês porcelanato. **Cerâmica Industrial**, v. 1, n. 21-24, 1996.
- [26] JUNIOR, M. C. et al. Panorama e perspectivas da indústria de revestimentos cerâmicos no Brasil. **Cerâmica Industrial**, v. 15, n. 3, p. 7-18, 2010.
- [27] Kaolinite." *Britannica Academic*, Encyclopædia Britannica, 16 Jan. 2009. academic-eb-britannica.ez15.periodicos.capes.gov.br/levels/collegiate/article/kaolinite/44638. Accessed 28 Apr. 2018.
- [28] LIMA, Rosa Malena Fernandes; LUZ, José Aurélio Medeiros da. Análise granulométrica por técnicas que se baseiam na sedimentação gravitacional: Lei de Stokes. Rem: Revista Escola de Minas, v. 54, n. 2, p. 155-159, 2001.

- [29] MOTTA, José Francisco Marciano; ZANARDO, Antenor; CABRAL JÚNIOR, Marsis. As matérias-primas cerâmicas. Parte I: o perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 2, p. 28-39, 2001.
- [30] NBR, ABNT. 13818: Associação Brasileira de Normas Técnicas–. **Placas cerâmicas para revestimento–especificação e métodos de ensaio**, Rio de Janeiro, 1997.
- [31] PETRUCCI, E. G. R. Materiais de Construção. 10ª ed. São Paulo: Globo, 435p., 1995
- [32] PINNAVAIA T.J., BEALL G.W. Polymer–Clay Nanocomposites, John Wiley, 2000, 349p.
- [33] REED, James Stalford. Principles of ceramics processing. 1995.
- [34] RIBEIRO, M. J. P. M.; ABRANTES, João Carlos Castro. Moagem em moinho de bolas: Estudo de algumas variáveis e otimização energética do processo. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 2, p. 7-11, 2001.
- [35] RIBEIRO, Manuel J.; VENTURA, José M.; LABRINCHA, João A. A atomização como processo de obtenção de pós para a indústria cerâmica. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 5, p. 34-40, 2001.
- [36] RODRIGUES, Guilherme V.; MARCHETTO, Otávio; WENDHAUSEN, P. A. P. Análises térmicas. **Universidade Federal de Santa Catarina**. Disponível em:< <http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC>, v. 5733, 2002.
- [37] SANCHEZ, E. et al. Efeito da Composição das Matérias-Primas empregadas na fabricação de grês porcelanato sobre as fases formadas durante a queima e as propriedades do produto final. **Revista Cerâmica Industrial**, v 5, p 15-22,set/out, 2001.
- [38] SANTOS, P.S., Ciência e Tecnologia de Argilas, Aplicada às Argilas Brasileiras. São Paulo: Edgard Blücher - Universidade de São Paulo, 1969. vol.1, 408p.
- [39] SEDMIDUBSKY, J.; L’Industrie Céramique, 1979
- [40] SOARES, R. A. L.; CASTRO, R. J. S.; NASCIMENTO, R. M. Estudo da potencialidade da aplicação de uma argila contaminada com calcário na produção de placas cerâmicas (Study of the potentiality of the application of a contaminated clay with limestone in the production of ceramic plates). **Cerâmica**, v. 58, n. 348, p. 475-480, 2012.
- [41] SMITH, William F. **Princípios de ciência e engenharia dos materiais**. 3. Ed. Lisboa: Editora McGraw-Hill de Portugal Lda. 1998.892p.
- [42] SILVA, Jorge Elias da. Controle de processo. **Curso de Tecnologia Cerâmica**. SENAI, Tijucas, Santa Catarina, 2001.
- [43] SILVA, Judson Ricardo Ribeiro. Caracterização físico-química de massas cerâmicas e suas influências nas propriedades finais dos revestimentos cerâmicos. 2005.

- [44] SINDICER. 2010. Disponível em <<http://www.sindicer.com.br/>> Acesso em 23 de Janeiro de 2018.
- [45] SOARES, R. A. L.; CASTRO, R. J. S.; NASCIMENTO, R. M. Estudo da potencialidade da aplicação de uma argila contaminada com calcário na produção de placas cerâmicas (Study of the potentiality of the application of a contaminated clay with limestone in the production of ceramic plates). **Cerâmica**, v. 58, n. 348, p. 475-480, 2012.
- [46] SOUZA, Ana Maria de. **Sinterização em duas etapas de pós ultrafinos de alumina** Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2011. (p.29).
- [47] STEIL, Mari Vânia Giacomussi et al. O processo cerâmico. 2001.
- [48] VILLA, Raúl López. **Caracterización de esmaltes cerámicos**. Máster en Arqueología y Patrimonio. UAM 2009.
- [49] VAN VLACK, Lawrence H. **Propriedades dos materiais cerâmicos**. E. Blucher, 1973.
- [50] VIEIRA, Laercio Evaristo et al. Avaliação do comportamento térmico de uma placa cerâmica ao longo do processo de monoqueima em forno a rolos. 2002.
- [51] X.Q. CAO, R. VASSEN, S. SCHWARTZ, W. JUNGEN, F. TIETZ E D. STÖEVER, “**Spray-drying of Ceramics for Plasma-spray Coating**”, Jour. of European Cer. Soc., 20, 2433- 2439, 2000.